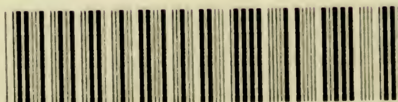

RICHTER.
ANORGANISCHE CHEMIE.


22102073643

Oskar Meyer Br.
stud. med.
S. 19 R. 00 S.

V. v. RICHTER'S

LEHRBUCH

DER

ANORGANISCHEN CHEMIE.



ZEHNTE AUFLAGE

NEU BEARBEITET

VON

DR. H. KLINGER,
O. Ö. PROFESSOR AN DER UNIVERSITÄT ZU KÖNIGSBERG i. PR.

MIT 68 HOLZSCHNITTEN UND EINER SPEKTRALTAFEL.

BONN
VERLAG VON FRIEDRICH COHEN
1899.

Dem Andenken

AUGUST KEKULÉ's

gewidmet

vom Herausgeber.



Vorwort zur zehnten Auflage.

Die vorliegende neue Auflage von v. Richter's Lehrbuche — die vierte, die der Unterzeichnete bearbeitet — unterscheidet sich vielfach von der vorigen, wenn auch nicht dem Umfange nach. Den bekannten Kommissionsbeschlüssen entsprechend sind die Atomgewichte auf O = 16 bezogen; die Gründe für die Wahl gerade dieses Maasses sind S. 71 und 72 besprochen und schon vorher, S. 13, vorbereitend angedeutet. Auf Morley's Arbeiten ist mehrfach hingewiesen, besonders in dem Abschnitte über die quantitative Zusammensetzung des Wassers.

Die spezifischen Gewichte der Gase sind nach Ostwald (Lehrbuch, 2. Aufl. I, 165) auf $O_2 = 32$ bezogen; die Vortheile die sich hieraus ergeben, hat ja neuerdings Küster und ebenso Nernst wieder hervorgehoben (S. 35 u. 80). Auch hielt ich es für angezeigt, den Studirenden mit dem Begriffe des Mol's und Molvolum's bekannt zu machen (S. 104).

Die Abschnitte über die allgemeinen Eigenschaften und über das Messen der Gase, über die atmosphärische Luft und deren neuentdeckte Bestandtheile, über die Theorie der verdünnten Lösungen und der elektrolytischen Dissoziation, über die Elektrolyse der Salze, über Legirungen und noch viele andere sind umgearbeitet und theilweise beträchtlich erweitert worden. Auf die Theorie der elektrolytischen Dissoziation ist auch in besonderen Fällen eingegangen; bei der Besprechung der verdünnten Lösungen wurde der Begriff der kolligativen Eigenschaften eingeführt.

Um Platz für diese Aenderungen zu schaffen, hatte Herr Professor Dr. Busz in Münster die Güte, den Abschnitt über Krystallographie ganz beträchtlich zu kürzen, wofür ich ihm bestens danke.

Die von Herrn Dr. A. Bettendorff, Privatgelehrten in Bonn, für die 8. Auflage verfassten Kapitel über seltene Elemente sind im Wesentlichen unverändert geblieben.

Auch im Einzelnen bin ich bemüht gewesen, den Fortschritten der Wissenschaft und Technik gebührend Rechnung zu tragen; besonders aber ging mein Bestreben dahin, den jungen Chemiker über den engen Rahmen dieses kleinen Lehrbuches hinweg auf ausführlichere Werke und auf die Originalarbeiten hinzuweisen.

Herrn Apotheker Dr. G. Nickell, Assistenten am pharmazeutisch-chemischen Laboratorium der Albertina, sage ich für seine Hülfe bei der Drucklegung vielen Dank; ebenso den Herren Fachgenossen, die mich auf Mängel der vorigen Auflage aufmerksam machten und durch Rathschläge für die neue unterstützten.

Königsberg i. Pr., August 1899.

H. Klinger.

Inhaltverzeichniss.

Einleitung.

Wasserstoff und Nichtmetalle.

Metalle.

Gruppe der Alkalimetalle 320.

Metalle der Gruppe II. 354.

Gruppe der Erdalkalimetalle 355.

Gruppe des Magnesiums 371.

Kupfer, Silber, Gold 391.

Metalle der Gruppe III 412.

Gruppe der Erdmetalle 413.

Einleitung.

In die Erforschung der uns umgebenden unendlichen Mannigfaltigkeit von Köpern und Vorgängen theilen sich die Naturwissenschaften. Zwei davon, die Physik und die Chemie, nehmen den übrigen gegenüber eine besondere Stellung ein, weil ihr Forschungsgebiet auf kein bestimmtes Naturreich, ja nicht einmal auf unsere Erde beschränkt ist. Dies rührt daher, dass alle Vorgänge, soweit sie überhaupt unserer Erkenntniss zugänglich sind, sich schliesslich auf chemische und auf physikalische Ursachen zurückführen lassen, und dass über die Eigenschaften und die Zusammensetzung eines Körpers, woher er auch stamme, in letzter Linie nur die Physik und die Chemie uns sichere Auskunft zu geben vermögen. Aus diesem Grunde stellt man Chemie und Physik als die allgemeinen Naturwissenschaften den anderen, den speziellen, gegenüber.

Die Physik umfasst die Lehren vom Gleichgewicht und von den Bewegungen. Die Bewegungen spielen sich entweder, als solche von Massen, sichtbar ab — Fall, Wurf, Drehung, Fortbewegung in der Ebene u. s. f. — oder sie bleiben unsichtbar, werden aber durch ihre Wirkungen — Schall, Wärme, Licht, Elektrizität — wahrnehmbar. Die Chemie dagegen macht uns mit der Zusammensetzung der Stoffe und mit den Gesetzen und Regeln bekannt, wonach sie, neue Verbindungen bildend, auf einander einwirken. Das Gebiet der Chemie und Physik erstreckt sich demnach durch alle Naturreiche, und jede der speziellen Naturwissenschaften, selbst die Astronomie, braucht die Hülfe von Physik und Chemie, um ihre besonderen Ziele zu erreichen. Aber auch diese beiden sind beständig auf ihre gegenseitige Unterstützung angewiesen, da wir Bewegung ohne Stoff, und Stoff ohne Bewegung nicht kennen.

Dieser wissenschaftlichen Stellung von Chemie und Physik entspricht der Einfluss, den sie auf unser Kulturleben gewonnen haben. Die beiden Schwesterwissenschaften haben uns in den Stand gesetzt, die von der Natur gebotenen Stoffe und Kräfte zweckmässiger und vollkommener auszunutzen denn je zuvor, und so kommt es, dass es wohl wenige Arten menschlichen Schaffens giebt, die im Laufe unseres Jahrhunderts durch das Verwerthen chemischer und physikalischer Beobachtungen nicht gefördert worden wären. In Handel und Gewerbe, in Industrie und Land-

wirthschaft würde es als ein unerträglicher Rückschritt empfunden werden, jeder Einzelne würde auf unendlich viele Vortheile und Annehmlichkeiten, deren er jetzt als ganz selbstverständlicher sich kaum bewusst wird, verzichten müssen, wenn die Errungenschaften chemischer und physikalischer Forschung auch nur der letzten fünfzig Jahre plötzlich verschwänden.

Von der wirthschaftlichen Bedeutung der deutschen chemischen Industrie mögen folgende Zahlen einen Begriff geben. 1895 beschäftigte die Berufsgenossenschaft für chemische Industrie in 5974 Betrieben 114581 Vollarbeiter, welche rund 100 Millionen Mark an Löhnen und Gehältern bezogen. In demselben Jahre betrug der Werth der Ausfuhr chemischer Erzeugnisse 290 Millionen Mark. — Vgl. Wichelhaus: Wirthschaftliche Bedeutung chemischer Arbeit, Berlin 1893; ferner Ferd. Fischer, Das Studium der technischen Chemie, Braunschweig 1897.

Bei genauer Beobachtung nehmen wir wahr, dass die Naturkörper verschiedenartigen Veränderungen und Umwandlungen unterliegen. Obgleich es nun in der Natur keine scharfen Grenzen giebt, sondern überall Zwischenglieder und Uebergänge anzutreffen sind, so können wir doch ziemlich deutlich zweierlei Arten solcher Veränderungen unterscheiden. Einige derselben sind nur äussere, vorübergehende; bei ihnen ändert sich zwar der Zustand, aber nicht die Zusammensetzung der Substanz. So verwandelt sich das Wasser, wenn es erwärmt wird, in Dampf, der durch Abkühlung sich wieder zu Wasser verdichtet; bei niedriger Temperatur erstarrt das Wasser zu Eis. In diesen drei Formen, im festen, flüssigen und gasförmigen Zustande, bleibt das Wasser stofflich unverändert, nur die Bewegungsart seiner kleinsten Theilchen und ihre Enfernung von einander sind verschieden. Wir bezeichnen derartige Vorgänge als Aenderungen des Aggregatzustandes; der nämliche Stoff bildet im festen Aggregatzustande das Eis, im flüssigen das Wasser, im gasförmigen den Wasserdampf. Reibt man einen Glasstab mit einem Stücke Tuch, so erlangt das Glas die Eigenschaft, leichte Gegenstände, wie z. B. Papierschnitzel, anzuziehen — es wird elektrisch. Hängt man einen Eisenstab senkrecht auf, so gewinnt er in einiger Zeit die Fähigkeit, kleine Eisenstücke anzuziehen; durch den Einfluss des Erdmagnetismus ist er magnetisch geworden. In diesen Fällen haben das Glas und das Eisen einige neue Eigenschaften erlangt; in allem Uebrigen aber haben sie keine wahrnehmbare Veränderung erlitten — das Glas ist Glas, das Eisen ist Eisen geblieben. Derartige Wechsel im Zustande der Körper, wobei sich ihre Zusammensetzung nicht ändert, nennt man physikalische Erscheinungen.

Wenden wir uns jetzt zu den Erscheinungen der anderen Art. Bekanntlich erleidet Eisen an der Luft eine Veränderung, die wir Rosten nennen: es verwandelt sich in einen braunen Körper, der

vom Eisen völlig verschieden ist. Wenn man feine Kupferfeile mit Schwefelpulver innig mengt, so erhält man ein scheinbar einheitliches, graugrünes Pulver. Betrachtet man dasselbe aber durch eine Lupe, so kann man darin deutlich die rothen metallischen Kupfertheilchen neben den gelben Schwefeltheilchen unterscheiden; durch Schlämmen mit Wasser kann man die leichten Schwefeltheilchen von den viel schwereren Kupfertheilchen trennen. Auch durch Behandeln des Pulvers mit Schwefelkohlenstoff lassen sich die darin löslichen Schwefeltheilchen ausziehen, während die Kupfertheilchen ungelöst bleiben. Demnach stellt das graugrüne Pulver ein mechanisches Gemenge dar. Erhitzt man jedoch dies Gemenge, z. B. in einem gläsernen Probierröhrchen, so fängt es zu glühen an, und nach dem Erkalten erhält man eine schwarze, zusammengebackene Masse, die von Kupfer und Schwefel ganz verschieden ist und worin man selbst durch das stärkste Mikroskop keinen dieser Bestandtheile wahrnehmen kann; durch Schlämmen mit Wasser oder durch Behandeln mit Schwefelkohlenstoff lässt sich ebensowenig eine Trennung erzielen. Diese Veränderung der Eigenschaften lehrt uns, dass aus dem Gemenge von Schwefel und Kupfer durch das Erhitzen ein neuer Körper entstanden ist; wir nennen ihn Schwefelkupfer. Ganz ähnlich verhalten sich Gemenge von Schwefel mit Eisen oder anderen Metallen; die daraus entstehenden Körper nennt man Schwefelmetalle.

In dieser Weise wirken verschiedenartige Körper nicht nur in der Hitze, sondern häufig auch bei gewöhnlicher Temperatur auf einander ein. Reibt man in einem Mörser Quecksilber und Schwefelblumen andauernd zusammen, so entsteht ein einheitlicher schwarzer Körper, das Schwefelquecksilber. Sehr lebhaft wirkt das gasförmige Chlor auf verschiedene Metalle ein. Schüttet man feingestossenes metallisches Antimon in eine mit Chlorgas gefüllte Flasche, so finden Feuererscheinungen statt; jedes Antimontheilchen verbrennt im Chlorgase mit hellem, weissem Lichte. Aus dem festen, metallischen Antimon und dem gasförmigen, grünen Chlor entsteht eine farblose, ölige Flüssigkeit: das Chlorantimon. Derartige Erscheinungen, wobei die auf einander wirkenden Körper sich völlig verändern, wobei sie zu verschwinden scheinen, indem sie sich in andere mit anderen Eigenschaften verwandeln, nennt man chemische Erscheinungen.

Bei den bisher beschriebenen Versuchen nahmen wir chemische Vereinigungen wahr; aus zwei Körpern entstand ein neuer, einheitlicher. Es sind aber auch Vorgänge bekannt, wobei ein Körper in zwei oder mehrere zerfällt. Erhitzt man in einem

gläsernen Probierrohre rothes Quecksilberoxyd, so verschwindet es; ein Gas entwickelt sich dabei, Sauerstoff genannt, das die Eigenschaft besitzt, einen glimmenden Span zu entzünden; zugleich setzen sich an dem oberen, kalten Theile des Rohres Quecksilberkügelchen ab. Demnach entstehen beim Erhitzen von festem, rothen Quecksilberoxyd zwei Körper: gasförmiger Sauerstoff und flüssiges Quecksilber. Wir müssen daraus schliessen, dass der angewandte Körper zwei Bestandtheile in sich enthält, dass das Quecksilberoxyd aus Sauerstoff und Quecksilber besteht. Dieser Schluss, den wir auf dem Wege einer Zersetzung, durch Analyse, gewonnen haben, lässt sich leicht auf dem umgekehrten Wege, durch Vereinigung, durch Synthese, bestätigen (*ἀναλύω*, ich löse auf — *συντίθημι*, ich stelle zusammen, vereinige). Man erhitzt Quecksilber in einer Sauerstoffatmosphäre andauernd, aber auf eine etwas niedrigere Temperatur als zur Zerlegung des Quecksilberoxydes nöthig war; alsdann wird Sauerstoff vom Quecksilber aufgenommen und es entsteht der bei vorigem Versuche angewandte Körper — das rothe Quecksilberoxyd. Durch die Wärme allein findet jedoch eine derartige Zersetzung eines Körpers in seine Bestandtheile nur selten statt; gewöhnlich bedarf es hierzu der Beihülfe eines zweiten Körpers, der sich mit dem einen Bestandtheile verbindet und dadurch den andern frei macht. So erreicht man z. B. die Zersetzung des in einem der oben erwähnten Versuche durch Synthese erhaltenen Schwefelquecksilbers dadurch, dass man es mit Eisenfeile gemengt erhitzt; das Eisen verbindet sich mit dem Schwefel des Schwefelquecksilbers zu Schwefeleisen, während das Quecksilber in Freiheit gesetzt wird.

Wenn man nach ähnlichen Methoden die Naturkörper zersetzt, so gelangt man zuletzt zu Stoffen, die bisher weder in weitere Bestandtheile zerlegt, noch aus anderen zusammengesetzt werden konnten. Man nennt sie einfache Körper, Grundstoffe oder chemische Elemente. Sie können nicht in einander verwandelt werden und bilden gleichsam die Grenze chemischer Umwandlung. Solcher Grundstoffe oder Elemente kennt man jetzt mit genügender Sicherheit gegen 70; einige davon sind erst in letzter Zeit entdeckt worden. Zu den Elementen gehören alle Metalle, wie Eisen, Kupfer, Blei, Silber, Gold; ferner eine Anzahl von Stoffen, die keine metallischen Eigenschaften besitzen, aus diesem Grunde Nichtmetalle, aber auch Metalloïde (von *εἴδω*, ich gleiche) genannt, wie Schwefel, Kohlenstoff, Phosphor, Chlor, Sauerstoff. Eine scharfe Grenze zwischen Metallen und Nichtmetallen kann jedoch nicht gezogen werden; so muss man z. B. das Quecksilber, trotzdem

es bei gewöhnlicher Temperatur flüssig ist, wegen seiner chemischen Eigenschaften zu den Metallen rechnen.

Aus diesen Grundstoffen sind alle uns bekannten Körper zusammengesetzt. So ist das Wasser eine Verbindung zweier gasförmiger Elemente, des Wasserstoffs und Sauerstoffs; das Kochsalz besteht aus dem Metalle Natrium und dem in freiem Zustande gasförmigen Chlor. Dergestalt bilden die chemischen Grundstoffe nicht nur die uns zugängliche Erdoberfläche, sondern auch, soweit dies durch die Spektralanalyse nachweisbar ist, die Sonne und die übrigen Himmelskörper.

Das Gesetz von der Erhaltung des Stoffes.

Wenn man das Gesammtgewicht von Körpern, die chemisch aufeinander einwirken sollen, bestimmt, dann den chemischen Vorgang sich abspielen lässt, und nun wiederum das Gesammtgewicht der durch ihn entstandenen Körper feststellt, so ergiebt sich bei sorgsamster Ausführung des Versuches und gebührender Berücksichtigung der unvermeidlichen Versuchsfehler weder eine Zunahme noch eine Abnahme des Gewichtes — also auch keine Veränderung der Masse, da Masse und Gewicht an einem und demselben Orte einander streng proportional sind. Dabei ist es gleichgültig, ob ein zusammengesetzter Körper in seine Bestandtheile zerlegt wird, oder ob Elemente sich mit einander zu einem solchen vereinigen; unter allen Umständen wiegen die Substanzen, die nach der chemischen Reaktion vorhanden sind, zusammengenommen genau so viel wie die, welche vorher vorhanden waren [vergl. hierzu einige Versuche von Landolt, Berl. Ber. **26** (1893), 1820]. Scheinbar widersprechen dem allgemeinbekannte Thatsachen. So sehen wir die Pflanzen aus einem kleinen Keime erwachsen und beständig an Gewicht und Umfang zunehmen. Dies beruht aber keineswegs auf einer Selbstvermehrung ihres Stoffes; denn die genauere Beobachtung erweist, dass sie alles zum Wachsthum nöthige aus dem Boden, aus dem Wasser, aus der Luft aufnehmen. Entgegengesetztes gewahren wir bei der Verbrennung eines Körpers. Hierbei wird scheinbar Stoff vernichtet. Aber auch in diesem Falle berichtigt die chemische Untersuchung den blossen Augenschein. Sie lehrt uns, dass die brennbaren Körper, wie z. B. das Petroleum oder das Holz, Kohlenstoff und Wasserstoff enthalten, die sich beim Verbrennen mit dem Sauerstoffe der Luft vereinigen und gasförmige Stoffe, Kohlensäure und Wasserdampf bilden. Aus diesem Grunde wiegen auch die Erzeugnisse einer Verbrennung mehr als der verbrannte Körper; zu seinem Gewichte ist das des Sauerstoffs hinzu-

gekommen. Wir müssen demnach eine solche Verbrennung als eine Verwandlung sichtbarer fester oder flüssiger Stoffe in unsichtbare gasförmige betrachten.

Erzeugung oder Vernichtung von Stoff hat sich bei keinem Vorgange feststellen lassen. Ein zusammengesetzter Körper ist aus gewissen Elementen aufgebaut; von jedem derselben enthält er eine bestimmte Gewichtsmenge. Wenn er vergeht, so zerfällt er dabei in seine Bausteine, die sich vielleicht in anderer Weise zu neuen Gebilden unter einander vereinigen, aber immer ihre ursprüngliche Natur und ihr ursprüngliches Gewicht, ihre Masse bewahren. Diese Grundwahrheit nennt man das Gesetz von der Erhaltung des Stoffes. Zu seiner Erkenntniss sind schon griechische Naturphilosophen durch scharfsinnige Auslegung von Vorgängen des täglichen Lebens gekommen (vergl. besonders Lukrez, Ueber die Natur der Dinge) und seitdem ist es stets eine feste Grundlage exakter, wissenschaftlicher Naturforschung geblieben. Ueber die vermeintliche Begründung dieses Gesetzes durch Lavoisier vergl. Debus, Ueber einige Fundamental-Sätze der Chemie, Kassel 1894.

Das Gesetz von der Erhaltung der Energie.

Alle sinnlich wahrnehmbaren Naturerscheinungen sind durch Ursachen hervorgerufen, die sich der einfachen Beobachtung entziehen und sich erst durch wissenschaftliche Untersuchungen erkennen lassen. Wir sehen, dass das Eisen an der Luft rostet. Durch die chemische Untersuchung erkennen wir den Rost als eine Verbindung von Eisen mit Sauerstoff. Der Sauerstoff ist, wie uns gleichfalls die Chemie lehrt, ein Bestandtheil der Luft; wenn wir ihn aus ihr entfernen, rostet das Eisen nicht mehr. Als Ursache des Rostens bezeichnen wir nun die Eigenschaft von Eisen und Sauerstoff, sich mit einander verbinden zu können. Wir sagen, es herrscht zwischen ihnen eine Kraft, die ihre Vereinigung bewirkt; wir nennen diese Kraft chemische Anziehungs- oder Verwandtschaftskraft, oder chemische Affinität. Auch bei Vorgängen anderer Art macht unsere Erklärung schliesslich bei der Annahme einer Kraft Halt. Das Fallen der Körper betrachten wir als Wirkung der Schwerkraft, der allgemeinen Anziehungskraft, die auch den Lauf der Gestirne beeinflusst. Der Trennung eines Körpers durch äussere Eingriffe widersetzt sich seine Kohäsionskraft; zwei verschiedene, einander unmittelbar berührende Körper haften durch die zwischen ihnen wirkende Adhäsionskraft aneinander. Durch solche Annahmen führen wir eine unendlich grosse Anzahl von Vorgängen auf ver-

gleichsweise wenige Ursachen zurück. Hierbei ist jedoch zu beachten, dass für uns das Wesen einer Kraft auch dann noch ein Räthsel bleibt, wenn wir die Gesetze, wonach sie wirkt, so genau kennen, wie die der Schwerkraft.

Als Ursache anderer Erscheinungen, die früher gleichfalls als Wirkungen besonderer Kräfte betrachtet wurden, erkennen wir jetzt die Bewegung stofflicher Theile. Schon seit langem ist bekannt, dass der tönende Körper Schwingungen vollführt, die sich der umgebenden Luft mittheilen und dadurch zu unserem Trommelfelle gelangen. In ähnlicher Weise entstehen Licht- und Wärmeerscheinungen. Auch von den Wärmeerscheinungen nehmen wir an, dass sie auf einer ungemein lebhaften, unregelmässig hin- und herfahrenden Bewegung der kleinsten Körpertheilchen beruhen. Wenn wir einen warmen Körper anfassen, geht diese Bewegung zum Theil auf uns über; wir empfinden sie als Wärme. Geht dagegen Wärmebewegung von der Hand auf den berührten Gegenstand über, so erscheint uns dieser als kalt. Bei hinreichend hoher Temperatur, aber auch unter anderen Umständen (Phosphoreszenz, Fluoreszenz), erregt die Wärmebewegung der Körper in dem umgebenden „Aether“, einem hypothetischen, seiner Natur nach räthselhaften, alles durchdringenden Medium, eine in Wellenform sich ausbreitende Bewegung, die strahlende Wärme. Wenn diese Wellen hinreichend schnell auf einander folgen, sind sie Lichtwellen und werden von der Netzhaut unseres Auges als solche empfunden. Von den elektrischen Erscheinungen und von den X- oder Röntgenstrahlen nimmt man ebenfalls an, dass ihnen Bewegungserscheinungen vorläufig noch unaufgeklärter Art im „Aether“ zu Grunde liegen. Von der Ausbreitung einer periodisch ihre Richtung umkehrenden elektrischen Kraft hat H. Hertz 1888 nachgewiesen, dass sie nach denselben Gesetzen wie das Licht und die strahlende Wärme geschieht. Sie wird nicht nur geradlinig mit Lichtgeschwindigkeit fortgepflanzt, sondern auch zurückgeworfen, gebrochen, gebeugt. Dem Licht und der strahlenden Wärme liegen daher im periodischen Wechsel der Richtung dieselben unbekannten Bewegungsvorgänge des Aethers zu Grunde, wie den elektrischen Erscheinungen.

Durch vielseitige physikalische Untersuchungen ist festgestellt worden, dass die verschiedenen Bewegungsarten nicht nur von einem Körper auf den andern übertragen, sondern auch in einander verwandelt werden können. Die im Fluge durch einen Widerstand aufgehaltene Kugel wird heiss; die sichtbare Bewegung der ganzen Masse hört auf und geht dabei in die unsichtbare, von uns als

Wärme empfundene der kleinsten Theile über. Umgekehrt verwandelt sich die Bewegung kleinster Theile in solche ganzer Massen, wenn wir vermittelst der Dampfmaschine Triebkraft durch Wärme und diese durch einen chemischen Vorgang, durch Verbrennung, erzeugen.

Wenn man diese Umwandlungen messend verfolgt, so findet man, dass die verschiedenen Kräfte oder Bewegungsarten in einem festen Umwandlungsverhältnisse stehen. Sie sind nach dem Satze: causa aequat effectum der aequivalenten Umwandelbarkeit unterworfen. Das Unzerstörbare, was diesen Umwandlungen unterliegt, wird jetzt als *Energie* bezeichnet, die in den Formen: 1) der *mechanischen*, 2) der *thermischen*, 3) der *elektrischen* und *magnetischen*, 4) der *chemischen* und *inneren* und 5) der *strahlenden* Energie erscheint.

Die Fähigkeit eines Körpers, Arbeit zu leisten, heisst *Energie* (Leistungsfähigkeit). Man unterscheidet *potentielle* und *kinetische*; was darunter zu verstehen, soll aus folgendem Beispiele hervorgehen. Eine Masse m, worauf eine konstante Kraft p wirkt, legt den Weg s zurück und erlangt die Geschwindigkeit v. Alsdann gilt die Gleichung $ps = \frac{m}{2}v^2$. Indem die Kraft p über die Strecke s gewirkt hat, hat sie die *Arbeit* ps geleistet. Hebt man einen Hammer vom Gewicht p auf die Höhe s, so leistet man dabei *gegen* die Schwere die Arbeit ps. Diese Arbeit ist im gehobenen Hammer als *potentielle Energie* vorhanden, insofern das Vorhandensein einer Kraft und einer räumlichen Entfernung eine mechanische Wirkung ermöglicht. Denn lässt man den gehobenen Hammer wieder fallen, so erlangt er dabei die *kinetische Energie* $\frac{m}{2}v^2$ (*lebendige Kraft*), welche gleich ist der Arbeit beim Heben oder der potentiellen Energie des gehobenen Hammers; beim Fall verwandelt sich die potentielle Energie in kinetische (*κινέω*, ich bewege; *ἐνεργέω*, ich wirke).

Eine gegebene Massenbewegung kann in eine bestimmte Wärmemenge verwandelt werden; durch Aufwand dieser Wärmemenge lässt sich wieder eine Arbeit verrichten, die jener Massenbewegung entspricht (erster Hauptsatz der mechanischen Wärmetheorie). Die Wärmemenge, die hinreicht, um 1 Kilogramm Wasser mittlerer Temperatur um 1^0 C. zu erwärmen, wird als Einheit beim Messen von Wärme benutzt und als (grosse) Kalorie bezeichnet; um sie durch Massenbewegung zu erzeugen, muss unter mittlerer geographischer Breite mechanische Arbeit im Betrage von 426 Meterkilogramm verrichtet werden. Diese Zahl bedeutet, dass, wenn man unter mittlerer geogr. Breite 1 Kilogramm 426 Meter oder 426 Kilogramm 1 Meter fallen und die gesammte so gewonnene lebendige Kraft sich in Wärme umsetzen lässt, diese zur Erwärmung

von 1 Kilogramm Wasser von 15^0 auf 16^0 ausreicht. Bei Verwandlung von Wärme in Massenbewegung dagegen verschwindet für je 426 Meterkilogramm gewonnener Arbeit eine Kalorie. Diese Grösse nennt man das mechanische Aequivalent der Wärme.

Die chemische Energie kann durch die Wärme- oder die Elektrizitätsentwicklung bei chemischen Vorgängen gemessen werden. Während sich alle Energieformen ohne Weiteres in Wärme verwandeln lassen, lässt sich diese nur unter Beschränkungen in andere Formen überführen. Nur wenn Wärme von einem wärmeren zu einem kälteren Körper übergeht, kann ein bestimmter Theil davon durch geeignete Vorrichtungen in mechanische Arbeit verwandelt werden. Könnte dies so geschehen, dass der grösstmögliche Theil der Wärme zu mechanischer Arbeitsleistung ausgenutzt würde, so könnte der Prozess auch wieder umgekehrt werden. Wird dagegen nicht der grösstmögliche Theil der Wärme zu mechanischer Arbeitsleistung ausgenutzt, sondern geht Wärme durch Leitung oder Strahlung unausgenutzt von höherer zu niederer Temperatur über, so ist der Vorgang nicht umkehrbar. Für einen Theil der Wärme ist dann die Möglichkeit der Umwandlung in mechanische Arbeit dauernd verloren gegangen (Degradation den Energie). Die Umkehrbarkeit geht verloren durch solche Verwandlungen (Wärmeleitung, -strahlung, -reibung), die unter den gegebenen Bedingungen von selbst eintreten. Da die entgegengesetzten Verwandlungen nicht von selbst eintreten (z. B. Wärmeübergang von einem Körper niedrigerer zu einem solchen höherer Temperatur), müssen in der Natur die Umwandlungen der ersten Gruppe gegenüber denen der zweiten überwiegen. Die Summe aller Verwandlungswerthe (die im Sinne der ersten Gruppe verlaufenden positiv gerechnet) nennt man Entropie (τροπή, Verwandlung). Die Entropie der gesammten Natur ist daher in fortwährendem Wachsen begriffen (Clausius, Zweiter Hauptsatz der mechanischen Wärmetheorie).

Das Gesetz von der Erhaltung der Energie, wonach die in dem Naturganzen vorhandene Energie zwar von wandelbarer Form, aber unveränderlicher Menge ist, bildet eine der wichtigsten Grundlagen des Naturerkennens.

Es wurde zuerst von dem Heilbronner Arzte Julius Robert Mayer im Jahre 1842 klar und bestimmt ausgesprochen (Annalen der Chemie und Pharmacie **42**, 233; vgl. auch Mayer's unter dem Titel: Mechanik der Wärme gesammelte Schriften). Ohne Kenntniss der Mayer'schen Arbeit und einer Abhandlung des Dänen Colding aus dem Jahre 1843, worin gleichfalls das Energieprinzip entwickelt ist, sprach Hermann v. Helmholtz 1847 das Gesetz als ein empirisches aus und verfolgte es in scharfer, mathematischer Fassung durch alle Gebiete der Naturerscheinungen hindurch (Ueber die Erhaltung der Kraft, Berlin 1847). Mayer fand auch als der Erste das mechanische Wärmeäquivalent, das kurze Zeit darauf von James Prescott Joule durch Versuche genauer bestimmt wurde.

Bei der chemischen Vereinigung tritt fast stets Wärme auf; auch Licht und Elektrizität können bei chemischen Prozessen entstehen, oder durch Volumvermehrung kann Arbeit gegen äusseren Druck geleistet werden. Alle diese Energieformen verdanken hierbei

ihren Ursprung der potentiellen Energie der chemischen Kräfte, die bei dem chemischen Vorgange dazu gelangen, Arbeit zu leisten. Wir können daher von chemischer Energie oder chemischer Spannkraft sprechen. Bei der chemischen Zerlegung eines zusammengesetzten Körpers in seine Bestandtheile dagegen wird gewöhnlich Wärme aufgenommen, verschluckt, die als solche verschwindet und in chemische Energie übergeht. So wird bei der Vereinigung von rund 1 Kilogramm Wasserstoff mit 8 Kilogramm Sauerstoff zu 9 Kilogramm Wasser eine Wärmemenge von 34200 Kalorien frei, die einer Arbeit von $34200 \times 426 = 14569200$ Meterkilogramm entspricht. Bei der Zersetzung von 9 Kilogramm Wasser in Wasserstoff und Sauerstoff wird eine gleich grosse Energie oder Wärmemenge verbraucht: sie muss daher in dem freigewordenen Wasserstoff und Sauerstoff in Form von chemischer und innerer Energie vorhanden sein.

Obgleich alle Körper, und namentlich die Elemente, chemische Energie besitzen, so äussern sie dieselbe doch nicht immer auf gleiche Weise. Einige Körper verbinden sich — reagiren — leicht mit einander, andere dagegen nur schwierig oder gar nicht. Die Ursache dieses wechselnden Verhaltens ist uns vollkommen unbekannt. Althergebrachter Weise drücken wir diese Thatsachen aus, indem wir sagen: die Körper haben starke, schwache, haben keine chemische Verwandtschaft oder Affinität zu einander. Man betrachtete früher Körper, die sich chemisch verbinden, als mit einander verwandt, und nahm an, durch die Vereinigung sei ihre Affinität, ihre verwandtschaftliche Neigung befriedigt worden. Diese Bezeichnungen sind jedoch unglücklich gewählt, da gerade chemisch unähnliche Körper sich am leichtesten miteinander verbinden. Das Wesen der chemischen Anziehungskraft, welche die Verbindungen veranlasst und zusammenhält, ist uns bis jetzt noch ebenso räthselhaft, wie das der Schwerkraft; selbst die Gesetze, wonach die Affinität wirkt, waren bis jetzt kaum bekannt; erst die neuere Zeit hat in dieser Richtung Fortschritte gebracht, seitdem man mehr und mehr die Lagerung und die Bewegungszustände, worin sich die Atome und Moleküle jeweils befinden, als ausschlaggebend für den Verlauf einer Reaktion betrachtet.

Konstitution der Materie.

Atom und Molekül.

Suchen wir nun eine Vorstellung von der Konstitution der chemischen Elemente und der aus ihnen zusammengesetzten Körper

zu gewinnnen, so gelangen wir, sofern wir uns durch die Erfahrung leiten lassen, zu der uralten atomistischen Hypothese, der einzigen, die dem jetzigen Stande chemischer und physikalischer Forschung gerecht wird. Auf demselben, also auf induktivem Wege sind offenbar auch indische und griechische Naturphilosophen [Kanāda, Begründer des Systems Vaiśeshika — Leukipp, Demokrit (5. Jahrh. v. Chr.), Epikur (4. Jahrh. v. Chr.)] zur Aufstellung dieser Hypothese gekommen.

Die Begründung dieser Hypothese ist in dem ersten Buche von Lukrez' (gest. 55 v. Chr.) bereits oben erwähnter Schrift „Ueber die Natur der Dinge“ in höchst einleuchtender und durch eine Fülle feiner Beobachtungen anmuthiger Weise gegeben. Dort findet sich im Wesentlichen das Folgende: Alle Körper lassen sich in unendlich kleine Theile zertheilen, die mit dem Gesichts- und Tastsinne nicht mehr wahrzunehmen sind. Der unsichtbare Wasserdunst schlägt sich aus der Luft an kalten Körpern als Wasser nieder und dieses verfliegt wieder in der Wärme; der beständig am Finger getragene Ring verdünnt sich im Laufe der Jahre; das tropfende Wasser höhlt den Stein; das glatte Pflaster wird holperig getreten — das Alles geschieht, ohne dass wir wahrnehmen, was zu jeder Zeit vom Ringe u. s. f. fortgeht; wir müssen daraus schliessen, dass die Körper aus unsichtbaren, für uns maasslos kleinen Theilen zusammengesetzt sind. Diese Theilchen, die Atome (von ἄτομος, untheilbar), sind unzerstörbar und unerschaffbar; ausser ihnen und dem leeren Raum dazwischen giebt es nichts. Die Verschiedenheit aller Dinge rührt von der Verschiedenheit ihrer Atome an Zahl, Grösse, Gestalt und Ordnung her; eine qualitative Verschiedenheit der Atome findet nicht statt; sie wirken nur durch Druck und Stoss auf einander. Alle Veränderung ist nur Verbindung und Trennung von Atomen; und nichts geschieht zufällig, sondern alles aus einem Grunde und mit Nothwendigkeit. Soweit Lukrez.

In der ersten Hälfte des siebzehnten Jahrhunderts wurde die bis dahin durch aristotelische Philosophie erstickte Atomistik von Daniel Sennert, einem deutschen Arzte, und von Pierre Gassendi, einem französischen Probste, neu belebt. Sie knüpften an die griechische Atomlehre an und bilden für die atomistische Betrachtungsweise das Mittelglied zwischen Alterthum und Neuzeit. Da sich aber unsere heutige Atomistik Schritt für Schritt aus Sennert's und Gassendi's Anschauungen entwickelt hat, so reicht sie in ihren Wurzeln auf Leukipp und Demokrit zurück. — In die Chemie wurden die Atome schon durch einen Zeitgenossen und Anhänger Gassendi's, durch Robert Boyle eingeführt, den ersten Chemiker, der seine Versuche nur in dem edlen Triebe, die Natur zu erforschen, anstellte. [Vergl. hierüber F. A. Lange, Geschichte des Materialismus, 3. Aufl. (1876), Griesbach, physik.-chem. Propädeutik (1895) und das S. 6 erwähnte Schriftchen von Debus.]

Die wissenschaftliche Begründung der heutigen Atomlehre wird später gegeben werden; hier sollen nur ihre Grundgedanken Platz finden. Wir nehmen an, dass ein Element aus Atomen besteht, die untereinander völlig gleichartig sind, sich aber von denen anderer Elemente unterscheiden. So viele Elemente wir kennen, so

viele Arten von Atomen müssen wir demnach annehmen. Ein zusammengesetzter Körper wie das früher erwähnte Schwefeleisen entsteht nach dieser atomistischen Vorstellung dadurch, dass sich Schwefelatome mit Eisenatomen in einem bestimmten Verhältnisse verbinden. Die Theilchen eines zusammengesetzten Körpers, bei denen die Grenze der Theilbarkeit in Gleichartiges erreicht ist, die bei weiterer Theilung in ungleichartige Theile zerfallen, nennt man Moleküle (molecula, Verklein. von moles, die Masse). Das Schwefeleisen setzt sich demnach aus Molekülen zusammen, die ihrerseits aus Atomen von Eisen und von Schwefel bestehen. Wie wir später erfahren werden, bestehen auch die Elemente — mit wenigen Ausnahmen — bei gewöhnlicher Temperatur nicht aus einem Gefüge freier Atome, sondern aus einem solchen von Atomgruppen, von Molekülen. Der molekulare Aufbau erscheint somit als Regel; bei den Elementen sind die Moleküle aus gleichartigen, bei den zusammengesetzten Körpern aus ungleichartigen Atomen gebildet.

Den grössten Fortschritt in der Atomtheorie verdanken wir John Dalton. Durch die Annahme, die Atome verbänden sich untereinander nach festen einfachen Zahlenverhältnissen, schuf er sich die Grundlage zur Bestimmung der relativen Atomgewichte und wurde dadurch geradezu der Begründer der chemischen, mit Gewichtsverhältnissen rechnenden Atomistik (1804). Wenn zwei Elemente miteinander nur eine Verbindung bilden, dann dürfen wir, so lange nicht Gegengründe vorhanden sind, nach Dalton annehmen, dass deren Moleküle aus je einem Atome jedes der zwei Elemente bestehen. Sind von den Elementen A und B zwei Verbindungen bekannt, so ist das Molekül der einen Verbindung durch je ein Atom von A und von B, also durch zwei Atome, das der anderen durch drei Atome ($2A + B$ oder $2B + A$) gebildet u. s. w. Unter diesen Voraussetzungen wird es nun möglich, die relativen Atomgewichte der Elemente zu bestimmen.

100 Theile des schon mehrfach erwähnten Schwefeleisens bestehen aus rund 63,6 Theilen Eisen und 36,4 Theilen Schwefel. Wenn aber in dieser Verbindung, Dalton's Voraussetzung gemäss, auf 1 Atom Eisen stets ein Atom Schwefel kommt, so müssen sich die Atomgewichte von Eisen und Schwefel zu einander wie 63,6 : 36,4 verhalten. Auf diese Weise lassen sich die Verhältnisse zwischen den Atomgewichten der Elemente bestimmen; wenn wir nun für irgend ein Element irgend eine Zahl als Atomgewicht festsetzen, so lässt sich leicht berechnen, in welchem Verhältnisse zu diesem willkürlich angenommenen Atomgewichte die Atomgewichte der

übrigen Elemente stehen — wir gelangen zu relativen Atomgewichten. Als Vergleichselement werden wir ein solches wählen, das mit den meisten der anderen Elemente möglichst genau analysirbare Verbindungen eingeht; welche Zahl wir ihm als Atomgewicht beilegen, ist schliesslich Sache der Uebereinkunft.

Wir werden später physikalisch-chemische Methoden kennen lernen, die Richtigkeit eines derart auf rein chemischem Wege bestimmten Atomgewichtes zu prüfen, insonderheit festzustellen, ob es nicht etwa ein Bruchtheil oder ein Vielfaches vom wahren relativen Atomgewicht ist.

Chemische Zeichen und Formeln.

Nach dem Vorgange des grossen schwedischen Chemikers Johann Jakob Berzelins (1779—1848), dem wir auch die ersten genauen Atomgewichtbestimmungen verdanken, bezeichnen wir die chemischen Elemente einfach und bequem mit den Anfangsbuchstaben ihrer aus dem Lateinischen oder Griechischen abgeleiteten Namen. So wird der Wasserstoff durch den Buchstaben H bezeichnet, vom Worte Hydrogenium; der Stickstoff durch N, von Nitrogenium. Um Elemente, denen derselbe Anfangsbuchstabe zukommt, von einander zu unterscheiden, fügt man diesem einen zweiten Buchstaben hinzu. So bedeutet Na—Natrium, Ni—Nickel, Nb—Niob, Hg—Quecksilber (von Hydrargyrum), Pd—Palladium, Pt—Platin u. s. w.

Nachstehende Tabelle umfasst die Namen der bis jetzt erkannten 71 chemischen Elemente nebst ihren chemischen Zeichen und ihren Atomgewichten, auf das zu 16 festgesetzte Atomgewicht des Sauerstoffs bezogen.

Dazu ist Folgendes zu bemerken:

Die Atomgewichtwerthe sind im Allgemeinen nur mit so viel Dezimalstellen angegeben, dass noch die letzte als sicher betrachtet werden kann. Von dieser Regel ist bei Nickel, Zinn und Wismuth, die mit * bezeichnet sind, abgegangen worden, auch bei Wasserstoff, dessen genauerer Werth 1,008 für den Gebrauch auf 1,01 abgerundet wurde.

Die Elemente, deren Namen ein ? beigefügt ist, sind in Hinsicht entweder ihrer Einheitlichkeit oder ganzer Einheiten ihrer Atomgewichte mit Unsicherheiten behaftet.

Ausser den in der Tabelle angeführten Elementen glaubt man noch andere: Terbium (Mosandrium, Philippium, $Z\alpha$, $Z\beta$), Gadolinium, Decipium, Holmium, Thulium, Dysprosium in einigen seltenen Mineralien nachgewiesen zu haben. Sie finden sich darin zugleich mit Cer, Lanthan, Scandium, Ytterbium und Yttrium und sind, da sie sich chemisch einander sehr ähnlich verhalten, nur schwierig von einander zu trennen und zu reinigen. Wahrscheinlich bestehen sie aus Gemengen noch unbekannter Elemente. — Ueber neue aus der Luft abge-

schiedene anscheinend elementare Gase (Metargon, Neon, Krypton, Xenon) vergl. unter atmosphärischer Luft.

Die Gründe die dazu geführt haben, Sauerstoff als Vergleichselement und für seinen Atomgewichtswerth die Zahl 16 zu wählen, vergl. S. 72.

Elemente.	Zeichen.	Atomgewichte.	Elemente.	Zeichen.	Atomgewichte.
Aluminium	Al	27,1	Osmium	Os	191
Antimon (Stibium)	Sb	120	Palladium	Pd	106
Argon (?)	A	40	Phosphor	P	31,0
Arsen	As	75	Platin	Pt	194,8
Baryum	Ba	137,4	Praseodym (?)	Pr	140
Beryllium	Be	9,1	Quecksilber (Hydrargyrum)	Hg	200,3
Blei (Plumbum)	Pb	206,9			
Bor	B	11	Rhodium	Rh	103,0
Brom	Br	79,96	Rubidium	Rb	85,4
Cadmium	Cd	112	Ruthenium	Ru	101,7
Caesium	Cs	133	Samarium (?)	Sm	150
Calcium	Ca	40	**Sauerstoff** (Oxygenium)	**O**	**16,00**
Cer	Ce	140			
Chlor	Cl	35,45	Scandium	Sc	44,1
Chrom	Cr	52,1	Schwefel (Sulphur)	S	32,06
Eisen (Ferrum)	Fe	56,0	Selen	Se	79,1
Erbium (?)	Er	166	Silber (Argentum)	Ag	107,93
Fluor	Fl	19	Silicium	Si	28,4
Gallium	Ga	70	Stickstoff (Nitrogenium)	N	14,04
Germanium	Ge	72			
Gold (Aurum)	Au	197,2	Strontium	Sr	87,6
Helium	He	4	Tantal	Ta	183
Indium	In	114	Tellur	Te	127
Jod	J	126,85	Thallium	Tl	204,1
Iridium	Ir	193,0	Thorium	Th	232
Kalium	K	39,15	Titan	Ti	48,1
Kobalt (Cobaltum)	Co	59	Uran	U	239,5
Kohlenstoff (Carbonium)	C	12,00	Vanadin	V	51,2
			Wasserstoff (Hydrogenium)	H	1,01
Kupfer (Cuprum)	Cu	63,6			
Lanthan	La	138	Wismuth (Bismutum)	Bi	208,5*
Lithium	Li	7,03			
Magnesium	Mg	24,36	Wolfram	W	184
Mangan	Mn	55,0	Ytterbium	Yb	173
Molybdän	Mo	96,0	Yttrium	Y	89
Natrium	Na	23,05	Zink	Zn	65,4
Neodym (?)	Nd	144	Zinn (Stannum)	Sn	118,5*
Nickel	Ni	58,7*	Zirkonium	Zr	90,6
Niob	Nb	94			

Die durch Vereinigung von Elementen entstandenen zusammengesetzten Körper bezeichnet man dadurch, dass man die Zeichen der betreffenden Elemente zu einer sog. chemischen Formel

zusammenfügt. So wird das Kochsalz, eine Verbindung von Natrium mit Chlor, durch die Formel NaCl bezeichnet; das Quecksilberoxyd, eine Verbindung von Quecksilber und Sauerstoff, durch HgO; das Schwefeleisen durch FeS; die unterchlorige Säure, eine Verbindung von Chlor, Wasserstoff und Sauerstoff, durch ClOH.

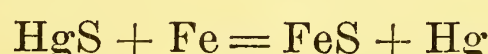
Durch die atomistische Hypothese gewinnen die chemischen Formeln eine überaus genau umgrenzte und anschauliche Bedeutung. Die Formel NaCl bezeichnet die Verbindung von 1 Atom Natrium und 1 Atom Chlor und drückt zugleich aus, dass 23,05 Gewichtstheile Natrium sich mit 35,45 Theilen Chlor zu 58,50 Theilen Chlornatrium (Kochsalz) verbunden haben. Wenn in einer Verbindung mehrere Atome eines Elementes enthalten sind, so bezeichnet man dies durch Zahlen, die an sein Atomzeichen angehängt werden:

HCl	H_2O	H_3N	H_4C
Salzsäure	Wasser	Ammoniak	Methan.

Die Formel des Wassers H_2O sagt aus, dass sein Molekül (18,02 Gewichtstheile) aus 2 Atomen Wasserstoff (2,02 Gewichtstheilen) und 1 Atom Sauerstoff (16,00 Gewichtstheilen) besteht. Die Schwefelsäure ist nach der Formel SO_4H_2 eine Verbindung von 1 Atom Schwefel (32,06 Th.), 4 Atomen Sauerstoff ($4 \times 16,00 = 64,00$ Th.) und 2 Atomen Wasserstoff ($2 \times 1,01 = 2,02$ Th.), — woraus sich unmittelbar die Zusammensetzung einer beliebigen Gewichtsmenge von Schwefelsäure berechnen lässt:

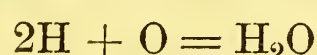
Atomistische Zusammensetzung:		Im Hundert:
Schwefel	$S = 32,06$	32,69
Sauerstoff	$O_4 = 64,00$	65,25
Wasserstoff	$H_2 = 2,02$	2,06
	$SO_4H_2 = 98,08$	100,00

Um einen chemischen Vorgang darzustellen, bringt man diese Zeichen in die Form einer Gleichung. Die linke Seite der Gleichung giebt die vor der Reaktion vorhandenen Stoffe, die rechte die dabei entstandenen an. So wird durch die chemische Gleichung:



$$HgS + Fe = FeS + Hg$$

ausgedrückt, dass sich Schwefelquecksilber (232,36 Th.) und Eisen (56,0 Th.) zu Schwefeleisen (88,06 Th.) und Quecksilber (200,3 Th.) umsetzen. Die Gleichung:



$$2H + O = H_2O$$

bedeutet, dass durch Vereinigung von 2 Atomen Wasserstoff mit einem Atom Sauerstoff 1 Molekül Wasser gebildet wird. Ueber die Bedingungen, worunter die Umsetzung erfolgt, und über die Ener-

gieänderungen, wovon sie etwa begleitet ist, sagen allerdings diese Gleichungen nichts aus; sie geben also nur die rein stoffliche Seite des Vorgangs wieder. Sie bezeichnen die Gewichtsmengen der bei der Reaktion einwirkenden und entstehenden Körper: das Gewicht der einwirkenden Körper ist dem Gewichte der entstehenden gleich. Daher ist jede chemische Gleichung zugleich ein Ausdruck für das Gesetz von der Erhaltung des Stoffes (s. S. 5).

Bedingungen des chemischen Umsatzes. Thermochemische Erscheinungen.

Körper, die chemisch auf einander wirken sollen, müssen vor allem in innigste Berührung mit einander gebracht werden, da eine chemische Wirkung in die Ferne niemals stattfindet. Bei festen Körpern ist die zum vollständigen chemischen Umsatze nöthige innige Berührung durch blosses mechanisches Vermischen gewöhnlich nicht zu erreichen; man erzielt sie alsdann dadurch, dass man die Körper, oder wenigstens einen davon, durch Schmelzen oder durch Auflösen in einem Lösungsmittel verflüssigt. Daher auch der alte Satz: corpora non agunt nisi fluida.

In sehr vielen Fällen findet aber auch bei der innigsten Berührung der chemische Umsatz nicht statt. Um ihn zu veranlassen, muss noch ein äusserer physikalischer Anstoss durch Licht, durch Elektrizität, durch Veränderung des Druckes (Spring, van't Hoff) und vor allem der Temperatur hinzukommen. So sind z. B. Wasserstoff und Sauerstoff bei gewöhnlicher Temperatur völlig indifferent gegen einander, trotzdem sie sich als Gase so vollkommen wie möglich mit einander mischen lassen. Erst wenn sie erhitzt werden, vereinigen sie sich — von ca. 200^0 ab langsam, gegen 700^0 unter heftiger Explosion — zu Wasser; ebenso, wenn der elektrische Funke durch die Mischung schlägt. Ein Gemenge von Wasserstoff und Chlor bleibt im Dunkeln unverändert; im zerstreuten Tageslichte verbinden sich beide Gase langsam zu Salzsäure; im direkten Sonnenlichte dagegen, oder beim Erwärmen, oder durch eine Funkenentladung vereinigen sie sich sofort mit grosser Heftigkeit. Ein Gemisch von Eisen und Schwefelquecksilber muss erhitzt werden, damit sie sich zu Schwefeleisen und Quecksilber umsetzen; bei gewöhnlicher Temperatur üben sie keine erkennbare chemische Wirkung auf einander aus. Durch Zufuhr von Energie in Form von Wärme, Licht, Elektrizität u. s. f. muss erst das atomistische Gefüge der Moleküle von Wasserstoff und Sauerstoff, von Chlor und Wasserstoff, von Schwefelquecksilber und Eisen u. a. gelockert

werden, bevor die chemische Reaktion zwischen ihnen erfolgt. Nun finden aber nach Versuchen von Raoul Pictet [1892; vergl. Berlin. Ber. **26** (1893), IV, 1 und A. Welter, die tiefen Temperaturen Krefeld 1895] unter —125° chemische Reaktionen überhaupt nicht mehr statt. Körper, die bei gewöhnlicher Temperatur mit grösster Lebhaftigkeit auf einander einwirken — wie z. B. Schwefelsäure und Chlorbaryum, Salzsäure und Silbernitrat, Natrium und Schwefelsäure, Natrium und Alkohol — erscheinen bei —80° so indifferent gegen einander, wie Schwefelquecksilber und Eisen, Wasserstoff und Sauerstoff bei gewöhnlicher Temperatur. Selbst so empfindliche Reaktionen, wie die von blauem Lackmusfarbstoff gegen Schwefelsäure oder Salzsäure, treten unter —110° nicht mehr ein. Wir ersehen hieraus, dass die Fähigkeit von Körpern, chemisch aufeinander zu wirken, vollkommen von den äusseren Bedingungen und zwar besonders von der Temperatur abhängt, worunter sie zusammentreffen. Dies wird auch durch Erfahrungen bestätigt, die wir bei sehr hohen Temperaturen machen können. Ueber ca. 200° vereinigen sich, wie wir schon kennen gelernt haben, Wasserstoff und Sauerstoff zu Wasser; von 2000° an zerfällt aber dieses wieder in Wasserstoff und Sauerstoff (vgl. Dissoziation des Wassers). Je höher die Temperatur steigt, desto vollständiger wird der Zerfall und es wird schliesslich eine Temperatur erreicht werden, wobei Wasserstoff und Sauerstoff eine ebenso geringe chemische Wirkung auf einander ausüben, wie unter ca. 200°.

Eine chemische Verbindung ist demnach nur unterhalb einer gewissen Temperaturgrenze, die sich jedoch mit dem Drucke ändert und die für viele Stoffe mit unsern Mitteln nicht erreicht werden kann, vollkommen beständig; sie beginnt in ihre Bestandtheile, in ihre Elemente zu zerfallen, sobald diese Grenze überschritten wird. Die Schnelligkeit des Zerfalls, die Grösse, die er erreicht, ist sowohl von der Natur des Stoffes, als auch von Druck und Temperatur abhängig. Es rührt dies daher, dass ein Theil der Zersetzungsprodukte sich wieder zu dem ursprünglichen Körper vereinigt und auf diese Weise ein Zustand chemischen Gleichgewichts erreicht wird; für gegebene äussere Verhältnisse beträgt der Zerfall eine bestimmte Grösse. Ebenso vollzieht sich die Einwirkung verschiedenartiger Körper auf einander vielfach nur innerhalb gewisser Temperaturgrenzen; die Lebhaftigkeit, womit sie verläuft, ist gleichfalls durch die Temperatur, aber auch durch Druck und durch Mengenverhältnisse beeinflusst. Auch hierbei gehen sehr häufig entgegengesetzte Reaktionen, wie Vereinigung und Zerfall, gleichzeitig vor sich und führen zu einem Gleichgewichtszustande.

Jede chemische Umsetzung ist von einer Energieänderung, einer Entwicklung oder einer Absorption von Wärme (Elektrizität u. a.) begleitet. Die gewöhnlich gebräuchlichen chemischen Gleichungen, wie solche auf Seite 15 angeführt sind, bezeichnen nur die stoffliche Seite einer chemischen Reaktion, die Natur und die Gewichtsmengen der einwirkenden und entstehenden Körper.

Wenn sich aber z. B. 2,02 g Wasserstoff und 16,00 g Sauerstoff zu 18,02 g Wasser vereinigen, findet zugleich mit dem chemischen Vorgange ein dynamischer statt; es wird eine Wärmemenge entwickelt, die 68,4 Kalorien (s. S. 10) entspricht. Die vollständige, sowohl die Gewichts-, als auch die Energieverhältnisse umfassende Gleichung für den Uebergang von Wasserstoff und Sauerstoff zu flüssigem Wasser lautet daher:



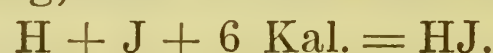
$$2H + O = H_2O + 68{,}4 \text{ Kal.}$$

Ebenso werden bei der Vereinigung von 1,01 g Wasserstoff mit 35,45 g Chlor zu 36,46 g Chlorwasserstoff 22 Kalorien Wärme entbunden:



$$H + Cl = HCl + 22 \text{ Kal.}$$

Dagegen entsteht Jodwasserstoff (127,86 g) aus Wasserstoff (1,01 g) und festem Jod (126,85 g) unter Aufnahme von Wärme (6 Kal.):



$$H + J + 6 \text{ Kal.} = HJ.$$

Dies ist aber keineswegs so zu verstehen, als ob man Wasserstoff und Jod nur um den Betrag von 6 Kalorien zu erwärmen brauche, damit die Bildung von Jodwasserstoff erfolge. Dadurch würde man ein erwärmtes Gemisch von Wasserstoff und Joddampf erhalten. Die den 6 Kalorien Wärme aequivalente Energiemenge wird von dem Gemische nur unter bestimmten, hier nicht näher zu erörternden physikalischen Bedingungen in der Art aufgenommen, dass Jodwasserstoff entsteht.

Um das Wasser wieder in Wasserstoff und Sauerstoff zu zerlegen, muss man ihm die bei seiner Entstehung in Form von Wärme entwichene Energie wieder zuführen; diese Energie ist in den freien Elementen in Form *chemischer Spannkraft*, *chemischer Energie* enthalten. Dagegen zerfällt der Jodwasserstoff unter Wärmeentwicklung in seine Elemente; diese Wärmemenge ist der Energie äquivalent, die Jod und Wasserstoff beim Uebergang in Jodwasserstoff aufnahmen.

Je nachdem bei einer chemischen Reaktion Wärme entwickelt oder gebunden wird, bezeichnet man sie als *exothermisch* oder als *endothermisch*, als solche mit *positiver*, oder als solche mit *negativer Wärmetönung*.

Die Wärmetönung, die eine chemische Reaktion begleitet, giebt wichtige Aufschlüsse über die mit ihr verknüpften Energieänderungen und über die Natur der an ihr betheiligten Stoffe.

Am klarsten treten uns diese Verhältnisse bei Reaktionen entgegen, woran nur zwei Elemente betheiligt sind. Die Verbindungen, die aus ihren Elementen unter Wärmeentwicklung entstehen, enthalten weniger Energie wie diese, sind beständiger wie deren Mischung und können nur unter Aufwand von Energie in sie zurückverwandelt werden. Die Bedingungen für ihr Entstehen sind gleichsam in der Mischung ihrer Mutterstoffe vorhanden, da, wie die Mechanik lehrt, jedes System von Körpern sich dem Gleichgewichtszustande zu nähern bestrebt ist, worin der Gehalt an in Arbeit verwandelbarer Energie, an Spannkraft oder, wie Helmholtz sagt, an freier Energie möglichst gering ist. Aus diesem Grunde erfolgen derartige Reaktionen sehr oft unmittelbar beim Zusammenkommen der betreffenden Körper. Ein Beispiel dafür haben wir bereits kennen gelernt; Antimon und Chlor vereinigen sich sofort zu Chlorantimon (s. S. 3). Gewöhnlich bedarf es jedoch eines äusseren Anstosses durch Wärme, Elektrizität, Licht, um die Reaktion einzuleiten, wofür schon mehrere Beispiele angeführt worden sind. Wir haben dies als eine Art von Auslösung der chemischen Spannkraft zu betrachten; ein Theil der Moleküle, der physikalischen Individuen, muss erst in die Atome, die chemischen Individuen, gespalten, der Zusammenhang der Atome im Molekül zum wenigsten gelockert werden. Wenn aber auf diese Weise die Reaktion an einer Stelle des Gemenges eingeleitet worden ist, dann geht sie meist von selbst weiter und verläuft, je nach der entwickelten Wärmemenge, mit grösserer oder geringerer Lebhaftigkeit, die sich bis zur Explosion steigern kann, wie bei der Bildung von Wasser oder Chlorwasserstoff aus den Elementen.

Die Verbindungen, die unter Aufnahme von Wärme aus ihren Elementen entstehen, wie Jodwasserstoff und Chlorstickstoff, enthalten mehr freie Energie, mehr Spannkraft, wie ihre Mutterstoffe und sind daher weniger beständig, wie deren Mischung. Sie können aus den Elementen ohne gleichzeitige Zufuhr von Energie nicht entstehen; hier genügt es nicht, die Reaktion einzuleiten, sondern es muss fortwährend Energie zugeführt werden; andernfalls hört die chemische Einwirkung auf.

Die Zerlegung der Verbindungen in ihre Elemente vollzieht sich thermisch in entgegengesetzter Weise wie ihre Bildung. War diese von Wärmeentwicklung begleitet, so erfolgt die Zerlegung unter Aufnahme von Wärme (Energie), verlangt fortdauernde Energiezufuhr, verläuft nur allmählich, nie explosionsartig und ist durch das entgegengesetzte Vereinigungsbestreben der Zersetzungsprodukte begrenzt (vgl. Dissoziation des Wassers). Wie jeder Uebergang eines

Systems aus einem stetigen Zustand in einen weniger stetigen, erfordert auch die Zerlegung einer solchen Verbindung einen Aufwand an Arbeit. Die Verbindungen dagegen, die, wie Jodwasserstoff und Chlorstickstoff, unter Wärmeaufnahme entstanden sind, zerfallen gewöhnlich leicht und vollständig in ihre Elemente; das System geht dadurch in einen stabileren Zustand über. Um eine solche Zersetzung einzuleiten, genügt oftmals ein äusserer Anstoss; sie geht dann von selbst weiter und steigert sich wohl auch bis zur Explosion. Viele der hierher gehörigen Körper sind explosiv; einige davon, wie Chloroxyd und Jodstickstoff, explodiren schon durch Berührung oder beim Erwärmen; andere bedürfen dazu einer stärkeren Erschütterung. So zersetzen sich Stickstoffoxyd, Acetylen und Cyan unter Explosion, wenn man in ihnen eine geringe Menge von Knallquecksilber entzündet.

Die Wärmetönung ist kein Maass für die Affinität der sich vereinigenden Elemente. Selbst ein scheinbar so einfacher chemischer Vorgang, wie die Bildung von Wasser aus Wasserstoff und Sauerstoff, ist das Ergebniss einer Anzahl von chemischen und physikalischen Theilvorgängen, die ihrerseits von theils positiver, theils negativer Wärmetönung begleitet sind — Spaltung der Moleküle in die Atome, Verbindung verschiedenartiger Atome zu Molekülen; Verminderung der Molekülzahl, Verflüssigung des Wasserdampfs. Die von uns beobachtete Wärmemenge stellt nur die algebraische Summe all dieser Wärmetönungen dar.

Wenn an dem chemischen Vorgange mehr wie zwei Elemente, mehrere zusammengesetzte Stoffe betheiligt sind, so ist die Deutung der ihn begleitenden Wärmetönung noch schwieriger. Die Mehrzahl dieser Reaktionen verläuft nach dem Grundsatze der grössten Wärme-Entwicklung, wonach aus einem gegebenen System von Körpern, ohne Dazwischenkunft einer fremden Energie, dasjenige neue entstehen soll, bei dessen Bildung die grösste Wärmemenge entwickelt wird (Berthelot). Allgemeine Gültigkeit kommt indessen diesem Satze nicht zu; weder fügen sich ihm alle Thatsachen, noch lässt er sich vom Standpunkte der mechanischen Wärmetheorie aus rechtfertigen; vielmehr tritt an seine Stelle das Entropie-Prinzip (vergl. S. 9). Bei der Besprechung der thermochemischen Verhältnisse der einzelnen Körpergruppen wird hierauf näher eingegangen werden.

Grundzüge der Krystallographie.

Die festen homogenen Körper sind zusammengesetzt aus kleinsten Theilchen, Molekülen, die wir uns entweder unregelmässig gelagert oder in regelmässiger Weise netzförmig angeordnet vorstellen. Im ersten Fall heissen sie amorph — sie zeigen nach allen Richtungen gleiche physikalische Eigenschaften, — andernfalls krystallisirt — sie zeigen nach allen parallelen Richtungen ein gleiches, nach verschiedenen Richtungen dagegen im Allgemeinen ein verschiedenes physikalisches Verhalten.

Bei den krystallisirten Körpern ordnen sich nun die Moleküle in der Weise an, dass sich an alle Theilchen neue gleichartig, schichtenweise anlagern. Die Schichten stellen Ebenen — Krystallflächen — dar, deren Richtung von der Natur der Moleküle abhängt; bei chemisch von einander verschiedenen Krystallen werden also auch die Richtungen dieser Ebenen verschieden sein.

Die Gesammtheit der einen krystallisirten Körper begrenzenden Krystallflächen bildet die Krystallform, die für jede krystallisirende chemische Verbindung eine bestimmte sein muss. Dabei kann die Form und Ausdehnung der einzelnen Krystallflächen wechseln; die Winkel aber, welche die Flächen miteinander bilden, bleiben unverändert. (Gesetz von der Konstanz der Kantenwinkel.)

Drei oder mehr Flächen, die sich in parallelen Kanten schneiden, nennt man eine Zone; die Richtung, welcher die Kanten parallel gehen, heisst Zonenaxe.

Die meisten Krystalle können wir uns durch Ebenen derart getheilt denken, dass jeder Krystallfläche auf der einen Seite eine solche auf der anderen Seite entspricht, die denselben Winkel mit der durchschneidenden Ebene bildet. Eine solche Ebene nennt man Symmetrieebene; die Senkrechte dazu heisst Symmetrieaxe.

Die Symmetrieverhältnisse sind nun bei den einzelnen Krystallen verschieden, indem dieser eine höhere Symmetrie — mehr Symmetrieebenen — aufweist, als ein anderer. Die Gesammtheit aller Krystallformen mit einer gleichen Anzahl von Symmetrieebenen bildet ein Krystallsystem.

Unter den Symmetrieebenen unterscheidet man zweierlei Arten. Die Krystalle besitzen nämlich zum Theil eine oder mehrere Symmetrieebenen, denen mehrere Symmetrieaxen parallel gehen, die man, ohne die Krystallform zu ändern, mit einander vertauschen kann. Derartige Symmetrieaxen werden gleichwerthige genannt, und die Symmetrieebenen, denen sie parallel gehen, Haupt-Symmetrieebenen, die Senkrechten dazu Hauptaxen.

Nach ihren Symmetrieverhältnissen unterscheidet man sechs Krystallsysteme:

I. Das reguläre oder tesserale System, mit 3 Haupt-Symmetrieebenen und 6 Symmetrieebenen.

II. Das hexagonale System, mit 1 Haupt-Symmetrieebene und 6 Symmetrieebenen.

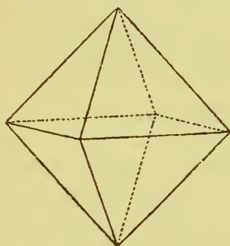
III. Das quadratische oder tetragonale System, mit 1 Haupt-Symmetrieebene und 4 Symmetrieebenen.

IV. Das rhombische System, mit 3 Symmetrieebenen.

V. Das monokline System, mit 1 Symmetrieebene.

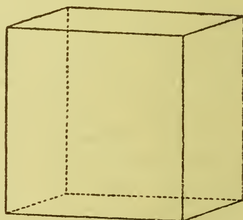
VI. Das trikline System, ohne Symmetrieebene.

I. Das reguläre Krystallsystem. Die Formen dieses Systems werden auf ein Axensystem bezogen, welches aus drei aufeinander senkrecht stehenden, gleichwerthigen Axen (zugleich Haupt-Symmetrieaxen) besteht. Je zwei derselben liegen in einer Haupt-Symmetrieebene. Jenachdem man nun diese Axen a, a, a, in gleichen oder ungleichen Abständen vom Durchschnittspunkt durch Flächen geschnitten denkt, erhält man die verschiedenen Grundformen. Die Axenabschnitte einer Fläche nennt man deren Parameter; wird der kleinste derselben mit a bezeichnet, die beiden andern z. B. mit na und ma, so stellen die Grössen n und m (die Koëffizienten der Parameter) erfahrungsgemäss rationale Zahlen dar. Es giebt sieben Grundformen:



O.

Fig. 1.



∞O∞

Fig. 2.

1. das Oktaëder (O) (Fig. 1); die Flächen schneiden die drei Axen in gleicher Entfernung a : a : a;
2. das Hexaëder (∞O∞) (Fig. 2); die Flächen schneiden eine Axe und gehen den beiden andern parallel a : ∞a : ∞a;
3. das Dodekaëder (∞O) (Fig. 3); die Flächen schneiden zwei Axen in gleicher Entfernung und gehen der dritten parallel a : a : ∞a;
4. das Triakisoktaëder (mO) (Fig. 4); die Flächen schneiden zwei Axen in gleicher, die dritte in grösserer Entfernung a : a : ma;
5. das Ikositetraëder (mOm) (Fig. 5); die Flächen schneiden eine Axe in der Einheit, die beiden anderen in gleichen grösseren Entfernungen a : ma : ma;

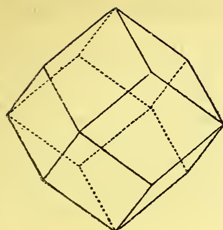

∞ O

Fig. 3.

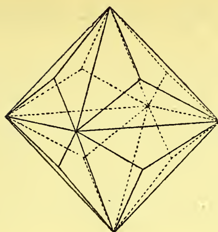

2 O

Fig. 4.

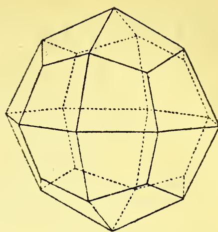

2 O 2

Fig. 5.

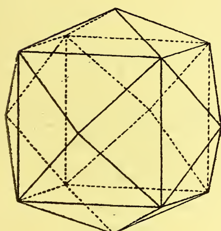

∞ O2

Fig. 6.

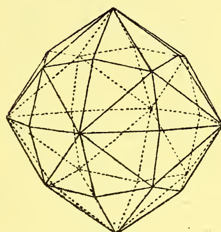

3 O 3/2

Fig. 7.

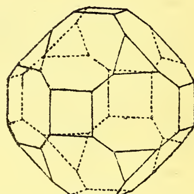

∞ O, ∞ O ∞, O

Fig. 8.

6. das Tetrakishexaëder (∞ On) (Fig. 6); die Flächen schneiden zwei Axen in verschiedenen Entfernungen und gehen der dritten parallel a : na : ∞ a;
7. das Hexakisoktaëder (mOn) (Fig. 7); die Flächen schneiden alle drei Axen in verschiedenen Entfernungen a : na : ma.

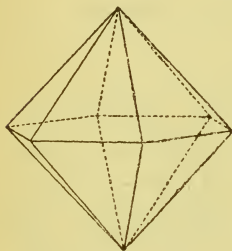
Diese einfachen Formen treten meistens in Verbindung miteinander auf und bilden sogenannte Kombinationen (ebenso in den übrigen Krystallsystemen). Z. B. zeigt Fig. 8 die Kombination von Dodekaëder (∞ O), Hexaëder (∞ O ∞) und Oktaëder (O).

II. Das hexagonale Krystallsystem. Von den 7 Symmetrieebenen dieses Systemes stehen 6 (unter Winkeln von je 30° sich schneidende) auf der siebenten, der Hauptsymmetrieebene, senkrecht. Die Durchschnittslinien von drei abwechselnden (unter 60° sich schneidenden) mit der Hauptsymmetrieebene werden als Nebenaxen angenommen (und diese sind gleichwerthig a, a, a), wozu als vierte Axe die auf der Hauptsymmetrieebene senkrechte Hauptaxe (c) hinzukommt. Das Verhältniss a : c ist irrational und für jede hexagonal krystallisirende Substanz ein ganz bestimmtes.

Die hierher gehörigen Formen sind entweder Doppelpyramiden, die von je 12 oder je 6 an den Enden der Hauptaxe oben und unten zusammenstossenden Flächen gebildet werden, oder 12- bezw. 6-seitige Prismen, deren Flächen der Hauptaxe parallel verlaufen, wozu das auf der Hauptaxe senkrechte Flächenpaar, die Basis hinzukommt, z. B. Fig. 9

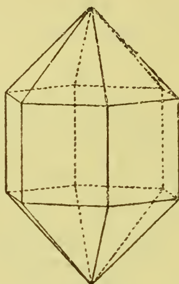
Hexagonale Pyramide (P), Fig. 10 Hexagonale Pyramide (P) mit Prisma (∞P). Der Winkel, den je zwei Prismenflächen miteinander bilden, beträgt 60⁰.

III. Das tetragonale oder quadratische Krystallsystem. Wie das hexagonale, so ist auch das tetragonale Krystallsystem ausgezeichnet durch eine Hauptsymmetrieebene, auf der vier unter je 45⁰ sich schneidende abwechselnd gleichwerthige Symmetrieebenen senkrecht stehen. Das Axensystem besteht aus drei aufeinander senkrecht stehenden Axen, von denen eine die Hauptaxe (c), die Normale zur Hauptsymmetrieebene ist, während die beiden anderen (a, a) den Durchschnittsrichtungen zweier gleichwerthiger Symmetrieebenen mit der Hauptsymmetrieebene entsprechen.



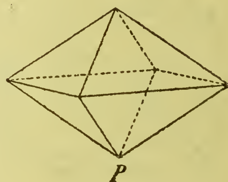
P

Fig. 9.



P, ∞*P*

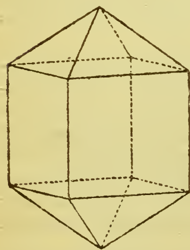
Fig. 10.



P

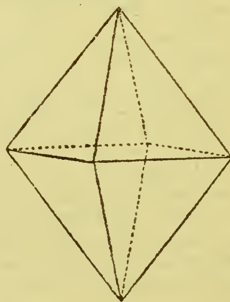
Fig. 11.

Die Formen sind, wie im hexagonalen System Pyramiden, Prismen und die Basis, nur werden die Pyramiden von je 4 bezw. 8 Flächen oben und unten, und ebenso die Prismen von 4 bezw. 8 Flächen begrenzt, z. B. Fig. 11: Tetragonale Pyramide (P); Fig. 12: Tetragonales Prisma (∞P) mit Pyramide (P); der Winkel, den je zwei Prismenflächen miteinander bilden, beträgt 90⁰.



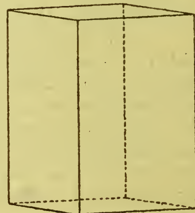
∞*P*, *P*

Fig. 12.



P

Fig. 13.



∞*P*,

Fig. 14.

IV. Das rhombische Krystallsystem. Das rhombische System besitzt drei aufeinander senkrecht stehende ungleichwerthige Sym-

metrieebenen, deren Durchschnittsrichtungen als Axen a, b, c angenommen werden. Die Grundform ist die rhombische Pyramide (P) (Fig. 13), welche die drei Axen (die von ungleicher Länge sind) in ihren Einheiten schneidet (a wird als Brachy-Axe, b als Makro-Axe, c als Vertikalaxe bezeichnet). Von diesen werden Pyramiden abgeleitet, deren Flächen die Axen in von der Einheit verschiedenen Abständen vom Mittelpunkte schneiden. Gehen die Flächen einer Axe parallel, so erhält man prismatische Formen, und zwar das rhombische Prisma (∞P) Fig. 14, wenn die Flächen parallel c und Makro- bezw. Brachydoma, wenn die Flächen parallel b bezw. a verlaufen, z. B. Fig. 15, das Makrodoma ($P\bar{\infty}$). Das auf der Vertikalaxe senkrecht stehende Flächenpaar wird als Basis bezeichnet, die auf den beiden anderen Axen senkrechten Flächenpaare heissen Makro- bezw. Brachy-Pinakoïd.

V. Das monokline Krystallsystem. Dieses besitzt nur eine Symmetrieebene, die bei der Betrachtung der Krystalle auf den Beschauer zu gerichtet ist. Als Axensystem wählt man ausser der auf der Symmetrieebene Senkrechten (b-Axe), die Durchschnittsrichtungen (a und c), welche zwei auf der Symmetrieebene senkrecht stehenden, miteinander einen beliebigen Winkel (β) bildenden Krystallflächen mit der Symmetrieebene bilden, c wird Vertikalaxe, während a nach vorne auf den Beschauer zu geneigt ist und als Klino-Axe bezeichnet wird. Die Formen sind ähnlich, wie die des rhombischen Systems. Jede Pyramide zerfällt jedoch in zwei von einander unabhängige Hemi-Pyramiden, die als positive (+P) und negative (—P) unterschieden werden (Fig. 16). Den rhombischen Makrodomen entsprechen ebenfalls positive und negative, je aus einem Flächenpaare bestehende Orthodomen. Die der Klinoaxe parallel laufende prismatische Form wird Klinodoma genannt.

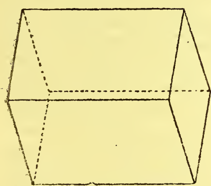


Fig. 15.

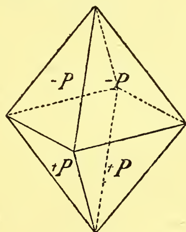


Fig. 16.

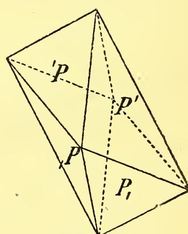


Fig. 17.

VI. Das trikline Krystallsystem. Zu Axenebenen werden drei beliebige Krystallflächen gewählt, deren Durchschnittslinien die Axen a (Brachydiagonale), b (Makrodiagonale), c (Vertikalaxe) liefern. Die Axen schneiden sich alle unter schiefen Winkeln und zwar wird der Winkel zwischen b und c mit α, zwischen a und c mit β, zwischen a und b mit γ bezeichnet. Da keine Symmetrieebene vorhanden ist, so bildet jedes parallele Flächenpaar eine Krystallform, so dass also eine die drei Axen in dem Verhältniss a : b : c schneidende Pyramide aus vier verschiedenen Krystallformen besteht, welche, wie Fig. 17 zeigt, mit P', P,, 'P, ,P, bezeichnet werden. Hiervon leiten sich alle Formen ebenso wie im monoklinen Systeme ab, mit der Abweichung, dass hier noch der Unterschied zwischen rechts und links zu beobachten ist.

In der Natur kommen jedoch die Krystalle fast nie so regelmässig ausgebildet vor, wie sie in den obigen Abbildungen dargestellt sind. Gewöhnlich sind sie nach einer oder mehreren Richtungen mehr oder weniger gestreckt, wodurch die Flächen ein und derselben Form in Bezug auf ihre räumliche Ausdehnung ungleich werden und der ganze Krystall verzerrt erscheint. Eine solche Verzerrung beeinflusst aber niemals die Lage der Flächen gegen die Axen; die Winkel, welche die Flächen miteinander bilden, bleiben dadurch unverändert, sofern die Temperatur die gleiche ist (Gesetz von der Konstanz der Kantenwinkel). Es ist daher die Messung der Kantenwinkel mittelst des Goniometers das einzige Mittel, um komplizirte Krystallkombinationen zu entziffern; doch genügt auch dieses Mittel nicht in allen Fällen, um die Zugehörigkeit zu dem einen oder anderen Krystallsysteme mit Sicherheit zu bestimmen; vielfach bedarf es hierzu auch einer genauen Untersuchung der physikalischen Eigenschaften; denn es kommt vor, dass Krystalle scheinbar geometrisch eine höhere Symmetrie entwickeln, als ihnen nach ihren pkysikalischen Eigenschaften zukommt (pseudosymmetrische Krystalle).

Eine andere Unregelmässigkeit in der Ausbildung besteht darin, dass die Flächen selbst nicht eben und glatt sind. Wir finden sie oft gekrümmt, wie z. B. beim Diamant und Dolomitspath; drusig, indem viele kleine Ecken von anders orientirten Krystallen aus den Flächen herausragen; oder gestreift, bei häufig abwechselndem Auftreten von zwei Flächen — z. B. Streifung der Würfelflächen des Schwefelkieses durch oszillatorisches Auftreten von einem Pentagondodekaëder —; oder rauh, matt, zerfressen u. s. w.

Meistens finden wir auch zwei oder mehrere Krystalle miteinander verwachsen, und zwar kann diese Verwachsung eine unregelmässige oder eine regelmässige sein. Bei letzterer stehen die Krystalle entweder in paralleler Stellung zu einander und man nennt dies Parallelverwachsung; oder sie sind nicht parallel, aber nach einer ganz bestimmten Gesetzmässigkeit verwachsen. Solche Verwachsungen werden Zwillinge genannt. Die Gesetzmässigkeit besteht darin, dass die beiden den Zwilling bildenden Krystalle in Bezug auf eine krystallonomisch mögliche Ebene, die Zwillingsebene, symmetrisch zu einander stehen. Die nebenstehende Fig. 18 bietet ein Beispiel eines solchen Zwillingskrystalles. Zwei Oktaëder oder vielmehr hier zwei halbe Oktaëder, sind in Bezug auf eine Oktaëderfläche symmetrisch. Solche Zwillinge bilden z. B. der Spinell und das Magneteisen. Die Ebene, mit der die beiden Individuen verwachsen sind, heisst die Verwachsungsebene; es ist diese nicht nothwendig zugleich auch die Zwillingsebene, sondern zwei Krystalle können in Bezug auf eine Ebene zu einander symmetrisch und mit einer anderen Ebene verwachsen sein, wie es z. B. bei vielen sogenannten Karlsbader Zwillingen des Orthoklases der Fall ist, wobei das Klinopinakoïd die Verwachsungsebene und das Orthopinakoïd die Zwillingsebene ist.

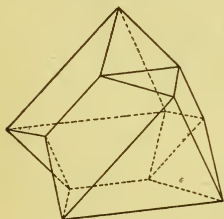


Fig. 18.

Es können nun auch die Krystalle über die Verwachsungsebene hinaus beiderseitig fortwachsen; es entstehen dann sogenannte Durchkreuzungs- oder Penetrations-Zwillinge.

Ausser den einfachen Formen, die mit ihrer vollen Flächenzahl

erscheinen und daher holoëdrische genannt werden, kommen auch Formen vor, welche nur die Hälfte der möglichen Flächen enthalten — hemiëdrische Formen. Solche Formen entstehen, wenn wir uns eine holoëdrische Form durch Symmetrieebenen in congruente Theile zerlegt denken und von zwei in Bezug auf diese Ebenen symmetrisch liegenden Theilen immer einen wegfallen lassen; und zwar entstehen aus jeder holoëdrischen Form zwei hemiëdrische, die sich durch ihre Stellung von einander unterscheiden und entweder congruent oder symmetrisch sind. So entsteht z. B. aus dem Oktaëder des regulären Systems das Tetraëder, Fig. 19; aus der hexagonalen Pyramide das Rhomboëder (Fig. 20).

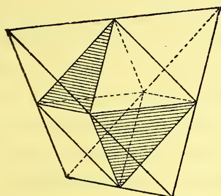


Fig. 19.

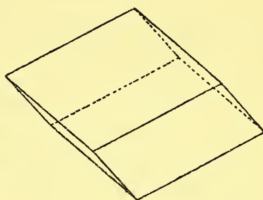


Fig. 20.

Eine verhältnissmässig seltene Erscheinung beobachtet man bei den Krystallen einiger Substanzen, nämlich eine verschiedenartige Ausbildungsweise an den beiden entgegengesetzten Enden einer Axe. Man nennt diese Erscheinung Hemimorphismus. Ein Beispiel liefert der rhombisch krystallisirende Struvit (Magnesium-Ammoniumphosphat $PO_4Mg(NH_4)+6H_2O$), siehe Fig. 21. Am oberen Ende der Vertikalaxe treten die beiden Domen $P\bar{\infty}$ und $P\breve{\infty}$ auf, am unteren nur das Doma $P\bar{\infty}$ und die Basis oP. Dieselbe Erscheinung zeigen auch Turmalin, Kieselzinkerz, Rohrzucker u. s. w.

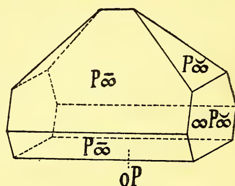


Fig. 21.

Substanzen, welche verschiedenartig in demselben oder in zwei oder drei verschiedenen Systemen krystallisiren, nennt man dimorph, trimorph. Die Titansäure TiO_2 z. B. findet sich in der Natur in Krystallen des quadratischen Systemes als Anatas und Rutil und in solchen des rhombischen Systemes als Brookit (siehe auch Schwefel).

Verschiedene Substanzen, die in gleichen oder sehr ähnlichen demselben Krystallsystem angehörigen Formen krystallisiren, nennt man isomorph (vergl. Isomorphismus).

Wasserstoff und die Nichtmetalle.

Eintheilung der Elemente.

Gewöhnlich theilt man die Elemente in zwei Klassen ein, in Metalle und Nichtmetalle (s. S. 4). Die Metalle haben das bekannte metallische Aussehen und sind gute Leiter der Wärme und Elektrizität; die Metalloïde oder Nichtmetalle zeigen diese Eigenschaften nicht oder in geringerem Grade. In chemischer Beziehung besitzen die Metalloïde die Fähigkeit, sich mit Wasserstoff zu flüchtigen, gewöhnlich gasförmigen Verbindungen zu vereinigen; ihre Sauerstoffverbindungen bilden mit Wasser vorzugsweise Körper, die man Säuren nennt. Die Metalle dagegen verbinden sich mit Wasserstoff entweder nicht oder jedenfalls nicht zu flüchtigen Verbindungen; ihre Sauerstoffverbindungen bilden mit Wasser vorzugsweise die sogenannten Basen. Ferner werden die Verbindungen der Metalle mit den Nichtmetallen durch den galvanischen Strom stets derart zerlegt, dass das Metall am elektronegativen, das Nichtmetall dagegen am elektropositiven Pol ausgeschieden wird. Demnach sind die Metalle mehr elektropositiver, basischer — die Metalloïde dagegen elektronegativer, säurebildender Natur. Eine scharfe Grenze lässt sich jedoch zwischen Metallen und Metalloïden nicht ziehen. Es giebt Elemente, wie z. B. das Antimon, die ihrem Aeusseren nach als Metalle erscheinen, in chemischer Beziehung sich aber durchaus wie Metalloïde verhalten. Andrerseits nähert sich der Wasserstoff, ein gasförmiges Element, in seinem chemischen Verhalten den Metallen.

Es ist daher richtiger, die Elemente nach ihren chemischen Eigenschaften in natürliche Gruppen zu sondern. Die beste Eintheilung beruht auf dem Gesetze der Periodizität, wonach die Eigenschaften der Elemente und ihrer Verbindungen *periodische Funktionen der Atomgewichte* sind. Wir werden auf das periodische System später näher eingehen; dasselbe liegt auch diesem Lehrbuche zu Grunde; ihm entsprechend betrachten wir die Elemente nach Gruppen, deren Glieder sich ihrem chemischen Verhalten nach gleichen. Wir besprechen zuerst die Gruppen, die fast alle Nichtmetalle umfassen; es sind die folgenden:

Fluor	Sauerstoff	Stickstoff	Kohlenstoff	Bor
Chlor	Schwefel	Phosphor	Silicium	
Brom	Selen	Arsen		
Jod	Tellur	Antimon		

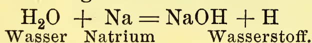
Der Wasserstoff gehört zu keiner dieser Gruppen; seinem Wesen nach zugleich Metalloïd und Metall, ist er gleichsam ein Musterelement und wird deshalb auch zuerst abgehandelt. Das Bor, das ebenfalls zu den Metalloïden gerechnet wird, steht vereinzelt, weicht in seinem chemischen Verhalten etwas von den Metalloïden ab und bildet den Uebergang zu den metallischen Elementen Beryllium und Aluminium.

Wasserstoff.

Atom: $H = 1{,}01$; Molekül: $H_2 = 2{,}02$.

Wasserstoff (Hydrogenium), ein Gas, kommt in freiem Zustand auf der Erdoberfläche nur selten — in Vulkan- und Erdgasen, als Einschluss in Mineralien, als Fäulnissprodukt, nach neuen Angaben auch in sehr geringer Menge in der Luft — vor. Dagegen enthält die Photosphäre der Sonne und anderer Fixsterne gewaltige Mengen davon. Chemisch gebunden findet er sich im Wasser und in den meisten Stoffen pflanzlichen und thierischen Ursprungs. Schon im 16. Jahrhundert wurde er von Paracelsus beobachtet, aber erst 1766 von Cavendish als eigenthümliche Luftart erkannt und brennbare Luft genannt; Lavoisier zeigte dann 1783, indem er Wasserdampf durch glühendes Eisen zersetzte, dass der Wasserstoff ein Bestandtheil des Wassers und dieses eine chemische Verbindung der Elemente Wasserstoff und Sauerstoff ist.

Darstellung. Wasserstoff kann leicht aus Wasser gewonnen werden. Einige Metalle entziehen dem Wasser schon bei gewöhnlicher Temperatur Sauerstoff. So z. B. Kalium und Natrium, die äusserst heftig auf Wasser unter Entwicklung gasförmigen Wasserstoffs einwirken. Zur Ausführung des Versuchs umwickelt man ein Stück Natrium mit Drahtnetz und bringt es mittelst einer Zange unter die Mündung eines mit Wasser gefüllten und unter Wasser umgekehrten Glaszylinders (Fig. 22). Alsbald entwickeln sich stürmisch Gasblasen von Wasserstoff, die das Wasser verdrängen und sich im Zylinder ansammeln. Die Reaktion zwischen Natrium und Wasser wird durch folgende chemische Gleichung ausgedrückt:



$$\underset{\text{Wasser}}{H_2O} + \underset{\text{Natrium}}{Na} = NaOH + \underset{\text{Wasserstoff.}}{H}$$

Der Körper NaOH, welcher Aetznatron oder Natriumhydroxyd genannt wird, bleibt im überschüssigen Wasser gelöst.

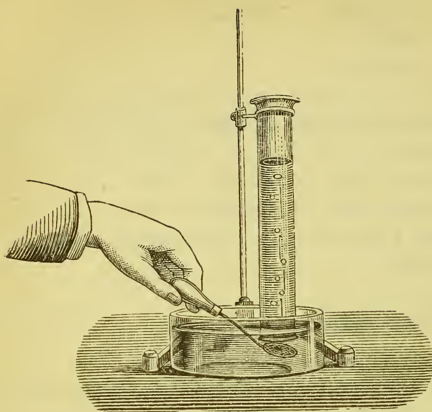
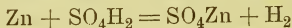


Fig. 22.

Andere Metalle zersetzen das Wasser erst bei erhöhter Temperatur. Zur Zerlegung des Wassers durch Eisen lässt man Wasserdämpfe durch eine Röhre streichen, die mit Eisenspähnen gefüllt und in einem Ofen zur Rothglut erhitzt ist. Das Eisen verbindet sich hierbei mit dem Sauerstoff des Wassers; der frei werdende Wasserstoff wird über Wasser in einem Zylinder aufgesammelt. Ebenso, aber bei viel niederer Temperatur, wirkt gepulvertes Magnesium auf Wasserdampf ein [Berl. Ber. (1893) 26, I, 59].

Gewöhnlich gewinnt man im Laboratorium den Wasserstoff durch Einwirkung von Zink auf verdünnte Salz- oder Schwefelsäure. Die Reaktion mit Schwefelsäure verläuft nach folgender Gleichung:



$$Zn + SO_4H_2 = SO_4Zn + H_2$$

Schwefelsäure. Zinksulfat.

In einer Flasche, die durch einen doppelt durchbohrten Stopfen mit Trichter- und Gasentwicklungsrohr versehen ist, übergiesst man gekörntes Zink (durch Eingiessen von geschmolzenem Zink in Wasser erhalten) mit verdünnter Schwefelsäure. Alsbald beginnt die Gasentwicklung; der durch das Gasableitungsrohr entweichende Wasserstoff wird über Wasser aufgefangen. Der so gewonnene Wasserstoff zeigt, in Folge einer geringen Beimengung fremder Gase, einen schwachen Geruch (Wasserstoffverbindungen des Schwe-

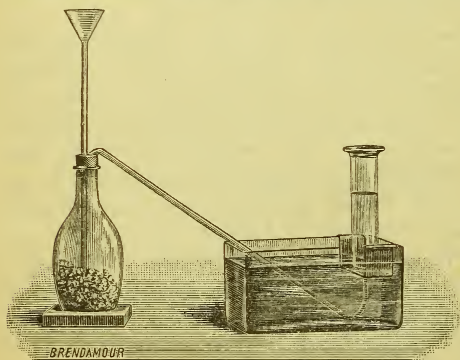


Fig. 23.

fels, Arsens, Phosphors, Kohlenstoffs — wenn diese Elemente in dem zur Gasentwicklung benutzten Metall enthalten waren); um ihn zu reinigen, leitet man ihn durch eine Lösung von Kaliumpermanganat, die sich in einer sog. Waschflasche befindet (s. u.).

Aehnlich wie Zink verhalten sich noch viele andre Metalle gegen verdünnte Säuren, z. B. Eisen.

Einige Metalle — wie Zink, Eisen, Aluminium — lösen sich fein vertheilt auch in Natron- oder Kalilauge unter Wasserstoffentwicklung: $Zn + 2NaOH = Zn(ONa)_2 + H_2$.

Sehr reinen Wasserstoff gewinnt man durch Erhitzen von ameisensaurem Kalium mit Kaliumhydroxyd: $CHO_2K + KOH = CO_3K_2 + H_2$; für technische Zwecke erhitzt man Calciumhydroxyd (gelöschten Kalk) mit Zink oder Eisen: $CaO_2H_2 + Zn = CaO + ZnO + H_2$, oder mit Kohle (Anthracit): $2CaO_2H_2 + C = CaCO_3 + CaO + 2H_2$.

Eine sehr wichtige Methode Wasserstoff darzustellen beruht auf der Zerlegung gewisser wässriger Lösungen durch den galvanischen Strom, die im allgemeinen so verläuft, als ob das Wasser in seine Bestandtheile zerfiele: $2H_2O = 2H_2 + O_2$. Hierbei entwickelt sich der Wasserstoff am negativen Pol; eingehend wird die Elektrolyse solcher Lösungen erst später besprochen werden.

Das Reinigen und Trocknen der Gase. Um Gase von den Stoffen, die bei ihrer Entwicklung möglicherweise mitgerissen werden, zu reinigen, leitet man sie durch Waschflaschen. Diese sind mit Wasser oder solchen Flüssigkeiten gefüllt, welche die Beimengungen aufnehmen können. In den folgenden Abbildungen werden Waschflaschen verschiedener Bauart veranschaulicht werden.

Die sich aus einer wässerigen Flüssigkeit entwickelnden Gase sind feucht, d. h. sie enthalten Wasserdampf. Um sie zu trocknen, leitet man sie durch Gefässe oder Röhren, die mit hygroskopischen (wasseranziehenden) Körpern gefüllt sind (s. Fig. 30, S. 37); als solche dienen Chlorcalcium, Aetzkalk, konzentrirte Schwefelsäure u. a.

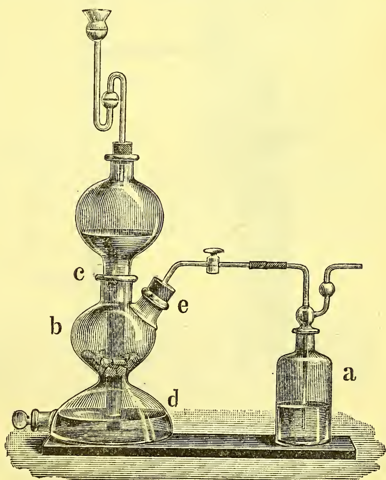


Fig. 24.

Apparate zum Entwickeln und Aufsammeln der Gase. In dem Fig. 23 abgebildeten Apparate geht die Wasserstoffentwicklung ununterbrochen vor

sich, so lange noch Zink und Schwefelsäure vorhanden sind. Um stets nach Belieben über die Gasentwicklung verfügen zu können, bedient man sich gewöhnlich des Kipp'schen Apparates (Fig. 24). Er besteht aus zwei mit einander verbundenen Glaskugeln d und b, in deren obere Oeffnung c eine dritte Kugel mit lang ausgezogener Röhre luftdicht eingesetzt ist, die als Trichter und Sammelgefäss für die Säure dient. In die mittlere Kugel bringt man durch den Tubulus e gekörntes Zink und giesst dann in den Kugeltrichter verdünnte Schwefelsäure. Diese erfüllt zuerst die Kugel d und steigt dann in die Kugel b, wo sie mit dem Zink in Berührung kommt; alsbald beginnt die Wasserstoffentwicklung und entweicht das Gas durch e. Schliesst man nun den Hahn der in den Tubulus e eingesetzten Glasröhre, so verdrängt das sich entwickelnde Wasserstoffgas die Schwefelsäure aus der Kugel b nach Kugel d und dem Kugeltrichter; in Folge dessen hört die Gasentwicklung auf. Oeffnet man den Hahn, so tritt die Säure wieder in die Kugel b zum Zink und die Gasentwicklung beginnt auf's Neue. Die Drechsel'sche Waschflasche a enthält Wasser oder konz. Schwefelsäure.

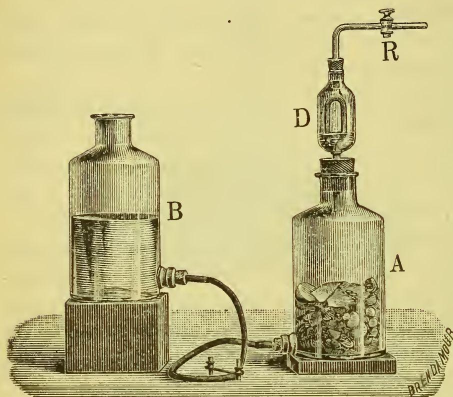
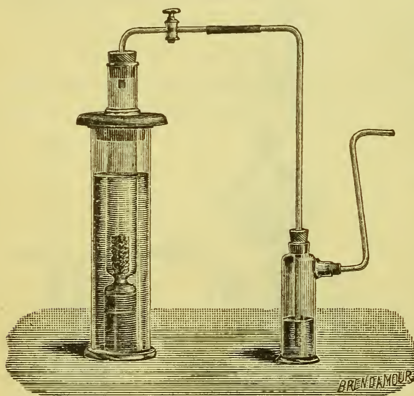


Fig. 25.


Fig. 26.

Der Kipp'sche Apparat kann durch eine einfache, von Debray empfohlene Vorrichtung ersetzt werden (Fig. 25). Man nimmt zwei an ihrem Boden mit Oeffnungen versehene Flaschen; in die Oeffnungen fügt man durch Korke oder Kautschukstopfen zwei Glasröhren ein, die man durch einen Kautschukschlauch verbindet. Die eine Flasche A wird nun mit gekörntem Zink, die andere B mit verdünnter Schwefelsäure gefüllt; Flasche A ist durch den Hahn R geschlossen. Oeffnet man diesen Hahn, so dringt die Schwefelsäure aus B nach A zum Zink, und die Gasentwicklung beginnt. Schliesst man den Hahn, so verdrängt der sich entwickelnde Wasserstoff die Schwefelsäure aus A nach B, wodurch die Entwicklung aufhört. Das Gefäss D zeigt eine von Kempf

vorgeschlagene Form der Waschflasche. Durch Heben und Senken der Flaschen lässt sich die Gasentwicklung schnell regeln.

Sehr bequem zum Entwickeln von Gasen ist der Fig. 26 abgebildete Mohr'sche Apparat. In den weiten Zylinder, der die Säure enthält, taucht ein enger, oben durch einen Hahn verschliessbarer. Das Zink (Eisen, Marmor u. a.) liegt über einer Einschnürung des inneren Zylinders; bei geöffnetem Hahn tritt die Säure hinzu und die Gasentwicklung beginnt; wird der Hahn geschlossen, so verdrängt das Gas die Säure wieder aus dem inneren Zylinder.

Zum Ansammeln und Aufbewahren der Gase dienen Gasometer verschiedener Bauart. In Fig. 27 ist der gewöhnlich in den Laboratorien gebrauchte Gasometer von Pepys abgebildet und zwar, um die innere Einrichtung ersichtlich zu machen, ein gläserner, während meist solche aus Kupfer- oder Zinkblech Verwendung finden.

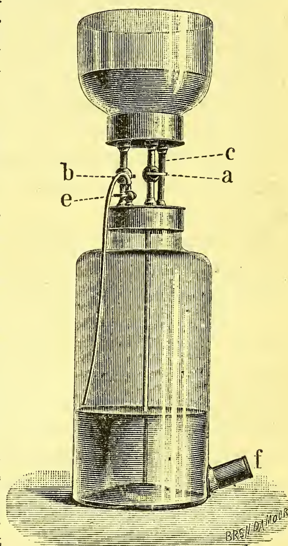


Fig. 27.

Er besteht aus zwei zylinderförmigen Gefässen, einem geschlossenen und einem offenen, die durch die beiden Röhren a und b mit einander in Verbindung stehen; die Röhre c dient nur als Stütze. Vor dem Gebrauch wird der Gasometer mit Wasser gefüllt. Man giesst Wasser in das obere Gefäss und öffnet die Hähne a und e; das Wasser fliesst durch die Röhre a, die bis nahe an den Boden reicht, in das untere Gefäss, während die Luft durch den Hahn e entweicht. Wenn das untere Gefäss mit Wasser gefüllt ist, schliesst man die Hähne e und a (der letzte Rest von Luft kann durch Oeffnen des Hahnes b entfernt werden). Um nun den Gasometer mit Gas zu füllen, öffnet man den Deckel des seitlichen Tubulus f und schiebt die Gasleitungsröhre ein; das Gas steigt in den Zylinder, während das Wasser durch den Tubulus abfliesst. Wenn der Gasometer gefüllt ist, schliesst man den Deckel f und kann dann, nachdem man in das obere Gefäss Wasser gegossen und den Hahn a geöffnet hat, das Gas beliebig durch e oder b auslassen.

Sehr geeignet zum Aufbewahren und Befördern von Gasen sind Kautschukschläuche und -säcke.

Physikalische Eigenschaften. Der Wasserstoff ist ein farbloses Gas ohne Geruch und Geschmack. Er besitzt von allen Gasen das grösste Leitungsvermögen für Wärme und Elektrizität, was leicht durch folgenden Versuch erwiesen wird. Man leitet durch eine Spirale aus dünnem Platindraht den elektrischen Strom; befindet sich die Spirale in Luft oder einem anderen Gase, so wird sie bald zum Glühen erhitzt, während in Wasserstoff, wegen seines grossen Leitungsvermögens, das Leuchten

der Spirale nicht eintritt oder sogleich wieder aufhört. In diesem Verhalten äussert sich die Metallnatur des Wasserstoffs (s. S. 28).

Von allen Gasen ist der Wasserstoff am schwierigsten zu verflüssigen, da er die niedrigste kritische Temperatur (gegen — 220⁰) besitzt, mithin die stärkste Abkühlung erfordert (s. S. 38). Das Verfahren, wonach zuerst Olszewski und neuerdings Dewar flüssigen Wasserstoff dargestellt haben und das auch für andere Gase angewendet wird, ist folgendes. Dem hinreichend abgekühlten und stark zusammengepressten Gase wird durch plötzliche Erniedrigung des Druckes gestattet, sich sehr schnell auszudehnen; hierbei entzieht ein Theil des Gases dem anderen so viel Wärme, dass dieser sich verflüssigt. Dewar liess Wasserstoff, der auf — 205^0 abgekühlt war und unter 180 Atm. Druck stand, in gleichfalls auf —200^0 gekühlte Vakuumgefässe austreten. Der so erhaltene flüssige Wasserstoff ist farblos, leicht beweglich, besitzt das spez. Gewicht 0,07 und siedet unter gewöhnlichem Drucke bei ungef. —240^0.

Gleich allen schwer verdichtbaren Gasen löst sich Wasserstoff nur wenig in Wasser; 1000 Raumtheile Wasser lösen bei 14^0 19 Raumtheile Wasserstoff.

Der Wasserstoff ist das leichteste Gas, d. h. ein gegebenes Volum davon wiegt weniger wie das gleichgrosse Volum irgend eines anderen Gases bei gleicher Temperatur, gleichem Druck und gleicher Wirkung der Schwerkraft. Nach Uebereinkommen vergleicht man das Gewicht gleichgrosser Gasvolume bei 0^0, 760 mm Barometerstand in Meereshöhe unter 45^0 geograph. Breite. Unter diesen „normalen“ Bedingungen wiegt 1 Liter Wasserstoff 0,08988 Gramm, 1 l Sauerstoff: 1,4291 g, 1 l Luft: 1,2930 g. Der tausendste Theil jeder Zahl, das Gewicht eines Kubikzentimeters, giebt das spezifische Gewicht des Gases auf Wasser von 4^0 bezogen an*). Hieraus ergiebt sich, dass Luft 14,4 $\left(=\frac{1,293}{0,08988}\right)$, Sauerstoff 15,9 $\left(=\frac{1,4291}{0,08988}\right)$ mal schwerer wie Wasserstoff ist; diese Zahlen sind die Dichten der beiden Gase auf Wasserstoff als Einheit bezogen. Wenn

*) Ueber die Bestimmung dieser Zahlen vgl. Morley, Zeitschr. phys. Chem. **17** (1895) 87; **20** (1896) 68, 242, 417, und Thomsen, Zeitschr. anorg. Chem. **12** (1896) 1; ferner Kohlrausch, Leitfaden der prakt. Physik 8. Aufl. (1896), 459. Morley giebt als die wahrscheinlichsten Werthe für das Litergewicht von Wasserstoff und von Sauerstoff: 0,089873 u. 1,4290; Thomsen: 0,089947 u. 1,42906.

wir dagegen das Gewicht des Luftvolumens als Einheit wählen, so erhalten wir für Wasserstoff die Dichte 0,06951 $\left(=\frac{0{,}08988}{1{,}293}\right)$, für Sauerstoff 1,1052 $\left(=\frac{1{,}4291}{1{,}293}\right)$. Neuerdings wird es bei chemischen Betrachtungen üblich, die Gasdichten auf das Element zu beziehen, das auch bei den Atomgewichten als Vergleichstoff dient: auf den Sauerstoff; aus Gründen, die wir später kennen lernen werden, setzt man dabei das Gewicht des Sauerstoffvolums = 32. Für Wasserstoff erhalten wir derart die Zahl 2,0126; für Luft: 28,954.

Unter dem spezifischen Volum eines Gases versteht man das in Kubikzentimetern ausgedrückte Volum, das durch 1 Gramm Gas unter normalen Bedingungen eingenommen wird. Bezeichnet man das Gewicht eines Kubikzentimeters Gas mit a, so ist das spezifische Volum

$$V_s = \frac{1}{a}.$$

Das spezifische Volum für Wasserstoff ist demnach $\frac{1}{0{,}08988} = 11126$; d. h. 1 Gramm Wasserstoff nimmt unter Normalbedingungen 11126 Kubikzentimeter (11,12 Liter) ein. Das spezifische Volum von Luft ist $\frac{1}{0{,}001293} = 773{,}4$ ccm; von Sauerstoff $\frac{1}{0{,}0014291} = 699{,}7$ ccm.

Dass der Wasserstoff leichter als Luft ist, erkennt man daran, dass ein damit gefüllter Ballon von Kollodium oder Kautschuk in der Luft emporsteigt. In Folge seines geringen spezifischen Gewichtes lässt sich der Wasserstoff in umgekehrten Gefässen durch Verdrängen der Luft aufsammeln, auch aus einem Zylinder in einen anderen, darüber befindlichen überführen, wie das in Figur 28 zur Anschauung gebracht ist; wegen seiner Leichtigkeit steigt der Wasserstoff aus dem unteren Zylinder in den aufrechten, mit Luft gefüllten, indem er daraus die Luft verdrängt. Eine derartige räumliche Sonderung der Gase in Folge ihrer verschiedenen spezifischen Gewichte ist aber nur eine zeitweise, da sie sich bald mit einander mengen.

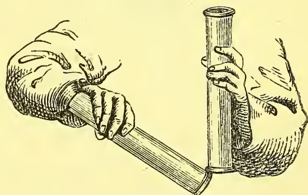


Fig. 28.

Wegen seiner Leichtigkeit und Beweglichkeit, welche durch die kinetische Gastheorie auf die grosse Geschwindigkeit der Gastheilchen zurückgeführt wird, dringt der Wasserstoff schneller als

andere Gase durch feine Oeffnungen und poröse Körper, durch thierische und pflanzliche Häute, wie auch durch Kautschuk. Näheres über die Diffusion der Gase siehe bei Luft. Auch einige Metalle (wie Eisen, Platin, Palladium) gestatten im glühenden Zustande dem Wasserstoff freien Durchgang, während sie für andere Gase undurchdringlich sind (s. Dissoziation des Wassers); zum Theil beruht dies auch auf einer chemischen Anziehung dieser Metalle zum Wasserstoff (s. S. 37).

Chemische Eigenschaften. Der Wasserstoff besitzt die Fähigkeit, nach Berührung mit einer Flamme an der Luft zu brennen, wobei er sich mit dem Sauerstoff der Luft verbindet und Wasser bildet; daher auch der ihm von Lavoisier gegebene Name *Hydrogenium* (von ὕδωρ Wasser und γεννάω, ich erzeuge). Seine Flamme ist schwach bläulich und sehr lichtschwach, besitzt aber eine sehr hohe Temperatur. Ein Gemenge von Wasserstoff und Luft verbrennt angezündet mit heftiger Explosion; man darf daher Wasserstoff, der sich aus einem auch Luft enthaltenden Gefässe entwickelt, erst anzünden, wenn durch ihn die Luft daraus verdrängt worden ist; andernfalls würde das Gefäss unter Explosion zertrümmert werden.

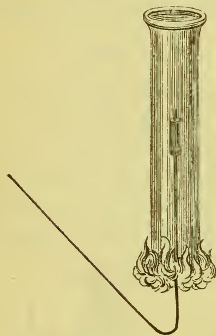


Fig. 29.

Da der Wasserstoff selbst brennbar ist, so kann er die Verbrennung an der Luft brennbarer Körper nicht unterhalten. Führt man eine brennende Kerze in einen mit Wasserstoff gefüllten umgekehrten Zylinder (Fig. 29), so entzündet sich der Wasserstoff an dessen Mündung, die Kerze aber verlischt im Wasserstoffgase.

Durch die Verbrennung von Wasserstoff in Luft entsteht Wasser, eine chemische Verbindnng von Wasserstoff mit Sauerstoff. Um die Bildung von Wasser beim Brennen des Wasserstoffs anschaulich zu machen, lässt man eine Wasserstoffflamme unter einer kalten Glasglocke brennen (Fig. 30); alsbald beschlagen sich die Wände der Glocke mit Wassertropfen, die herabrinnen. Um eine Täuschung zu vermeiden, wird das aus der Gasentwicklungsflasche entweichende feuchte Wasserstoffgas zuvor getrocknet, indem man es durch Schwefelsäure oder eine mit Calciumchlorid gefüllte Röhre leitet (vgl. S. 37).

Bei gewöhnlicher Temperatur wirken Wasserstoff und Sauerstoff ohne Vermittlung eines dritten Körpers nicht aufeinander ein;

ihre Vereinigung zu Wasser erfolgt erst von ungefähr 200° ab (vergl. S. 16), wenn das Gasgemenge mit einer Flamme berührt, oder vom elektrischen Funken durchschlagen wird. Bei gewöhnlicher Temperatur lässt sich die Vereinigung durch fein vertheiltes Platin oder auch Palladium (Platinschwamm, Palladiumasbest) hervorrufen. Das dazu gehörige schwammige Platin lässt sich durch Glühen von Platinsalmiak erhalten (siehe Platin). Richtet man einen

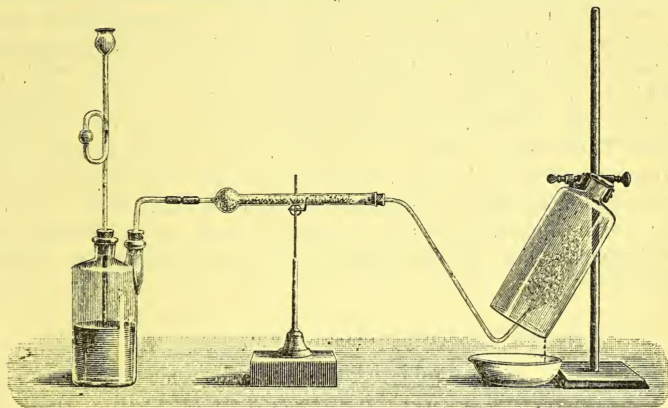


Fig. 30.

Wasserstoffstrom auf geglühten Platinschwamm, so entzündet sich der Wasserstoff. Dies beruht auf der Fähigkeit des Platins, auf seiner Oberfläche den Sauerstoff der Luft und den Wasserstoff zu verdichten, wodurch ihre Reaktionsfähigkeit erhöht wird — (Doebereiner's Zündmaschine).

Sehr bemerkenswerth ist die Fähigkeit des Metalls Palladium, Wasserstoff aufzunehmen. Mit Schwefelsäure versetztes Wasser wird durch den galvanischen Strom, wie später ausführlicher besprochen werden soll, derart zersetzt, dass am elektronegativen Pol Wasserstoff, am elektropositiven dagegen Sauerstoff sich ausscheidet. Wählt man aber als elektronegativen Pol ein Stück Palladium in Blech- oder Drahtform, so findet keine Wasserstoffentwicklung statt; aller Wasserstoff wird vom Palladium verschluckt und zwar in einer Menge, deren Volum nach neueren Versuchen ungefähr das 840fache von dem des Palladiums betragen kann. In ähnlicher Weise wird Wasserstoffgas durch Palladium bei 200° aufgenommen. Hierbei dehnt sich das Palladium aus und wird leichter, behält aber sein metallisches Aussehen; auch seine

Zähigkeit und seine Leitfähigkeit für Wärme und Elektrizität sind wenig verändert. Die Verbindung von Palladium mit Wasserstoff verhält sich daher wie eine Legirung zweier Metalle; aus ihrem spezifischen Gewichte lässt sich (nach Graham) berechnen, dass der in ihr verdichtete Wasserstoff das spez. Gewicht von ungefähr 0,62 (Wasser = 1) besitzt, also etwas schwerer ist, als das Metall Lithium. Vergl. Palladium. Auch die Metalle Kalium und Natrium verschlucken beim Erhitzen auf 200—400° Wasserstoff und bilden Legirungen (Na_4H_2 und K_4H_2), worin die Dichte des Wasserstoffs ebenfalls 0,62 beträgt. Nach Versuchen von Winkler und von Moissan verbinden sich auch andere Metalle mit Wasserstoff; so Baryum, Calcium, Strontium, Yttrium, Lanthan, Cer, Thorium. Diese Thatsachen weisen darauf hin, dass der Wasserstoff das Wesen eines Metalls besitzt, was sich ja auch aus seinem grossen Leitvermögen für Wärme und Elektrizität ergiebt. Wir werden in der Folge finden, dass der Wasserstoff nach seinem chemischen Verhalten als ein bei gewöhnlicher Temperatur gasförmiges Metall aufzufassen ist.

Verdichtung der Gase.

Kritischer Zustand.

Der Wasserstoff und einige andere Gase (Sauerstoff, Stickstoff, Kohlenoxyd, Grubengas, Stickoxyd) galten bis 1877 als nicht verdichtbare — permanente — Gase, da es nicht gelungen war, sie zu verflüssigen, obgleich Natterer (1852) hierzu Drucke bis zu 3600 Atmosphären angewandt hatte. Diese negativen Ergebnisse erklären sich durch eine Eigenschaft der Gase bez. Dämpfe, die erst von Andrews (1869) erkannt und als *kritischer Zustand* bezeichnet wurde. Jedem Gase ist nämlich eine Temperatur eigen, oberhalb der es durch keinen Druck zu einer von ihm sich scharf trennenden Flüssigkeit verdichtbar ist — die kritische Temperatur. Dies wurde zuerst an der Kohlensäure beobachtet. Bei 0° lässt sie sich durch einen Druck von 35,4 Atmosphären, bei 13° durch einen solchen von 48,9, bei 30° durch 73 Atm. verflüssigen; über 30,9° dagegen kann der Druck beliebig gesteigert werden, ohne dass eine Verflüssigung der Kohlensäure wahrnehmbar wird. Andrerseits werden alle Flüssigkeiten, wie schon Cagniard de la Tour 1821 nachgewiesen hat, auch unter den stärksten Drucken — in zugeschmolzenen, zum Theil damit gefüllten Röhren — in Dampf verwandelt, wenn sie über eine bestimmte — eben jene

kritische Temperatur — erhitzt werden (von Mendelejeff als absolute Siedetemperatur bezeichnet). Den Druck, den der Dampf bei der kritischen Temperatur ausübt — durch den er bei einer Erniedrigung der Temperatur sogleich verflüssigt werden würde — nennt man den kritischen Druck; das spezifische Volum, d. h. das Volum der Masseneinheit (s. S. 8) des Stoffes bei dem kritischen Druck und der kritischen Temperatur ist das kritische Volum.

Bemerkenswerth ist nun noch das Verhalten einer Flüssigkeit, die nach und nach unter einem Drucke erwärmt wird, der stärker wie der kritische ist. Hierbei kann die Temperatur beliebig gesteigert werden, ohne dass eine merkbare Trennung in Flüssigkeit und Gas stattfindet; die Flüssigkeit verwandelt sich bei der kritischen Temperatur in Gas ohne heterogen zu werden und ohne plötzliche Zunahme des Volumens.

Bei der kritischen Temperatur und dem kritischen Druck ist das Volum des Gases (oder gesättigten Dampfes) gleich dem Volumen der gleichgrossen Gewichtsmenge Flüssigkeit; ein Unterschied zwischen Gas und Flüssigkeit besteht also im kritischen Zustande nicht mehr.

Der kritische Zustand liefert uns auch das Merkmal zur Unterscheidung zwischen Gas im strengen Sinne des Wortes und Dampf. Ein Dampf kann durch Steigerung des Druckes bei gleichbleibender Temperatur flüssig (oder fest) werden; ein Gas nicht. Ein luftförmiger Körper ist nach dieser Begriffsbestimmung oberhalb der kritischen Temperatur ein permanentes Gas, unterhalb derselben ein verdichtbarer Dampf.

Zur Verflüssigung eines Gases muss mithin die Temperatur unter die kritische erniedrigt und der Druck entsprechend gross gemacht werden. Hierdurch ist es zuerst Cailletet und Pictet (1877) gelungen, fast alle sog. permanenten Gase zu verdichten. Pictet verfuhr in ähnlicher Weise wie Faraday, der verschiedene Gase in geschlossenen Röhren verdichtet hatte (siehe Verdichtung des Chlors, Seite 44). Er entwickelte die Gase in einer starken eisernen Retorte durch Erhitzen (Sauerstoff aus Kaliumchlorat, Wasserstoff aus Natriumformiat) und liess sie sich unter ihrem eigenen Druck in einem mit der Retorte verbundenen, auf —140° abgekühlten Kupferrohre verdichten. Die Kühlung wurde durch feste Kohlensäure bewirkt, welche unter geringem Drucke verdampfte. Beim Oeffnen eines Hahnes am Kupferrohr entwich das verflüssigte Gas in Form eines flüssigen Strahles, der sich durch Verdunstung rasch auflöste. Cailletet verdichtete die Gase in einer kapillaren, mit einem Reservoir versehenen Glasröhre mittelst

einer Druckpumpe. Die Abkühlung des stark verdichteten Gases bewirkte er dann in der Weise, dass er durch Oeffnen eines Hahnes das Gas sich rasch entspannen liess; indem das Gas sich ausdehnte und durch Ueberwindung des äusseren Druckes Arbeit leistete, verschwand eine beträchtliche Wärmemenge, die dem Gase selbst entnommen wurde. Hierdurch verflüssigte sich ein Theil des Gases in Form eines dichten Nebels oder kleiner Tröpfchen.

Nach diesen grundlegenden Arbeiten ist es Wroblewsky, Olszewsky, besonders Dewar, Linde und Ramsay gelungen, alle Gase zu verdichten und dauernd in flüssigem, die meisten auch in festem Zustande zu erhalten. Gewöhnlich wendet man die von Cailletet benutzte Methode an und trägt dabei Sorge, das zusammengepresste Gas vor der plötzlichen Druckerniedrigung sehr gut zu kühlen (s. unter Wasserstoff und Luft). Doch sind auch nach der Pictet'schen Methode, ein stark verdichtetes Gas stark zu kühlen, mehrere der sog. permanenten Gase als statische Flüssigkeiten erhalten worden. Als Kühlmittel benutzt man feste Kohlensäure, flüssiges Aethylen, flüssigen Sauerstoff und Stickstoff, die bei geringen Drucken verdampfen; bei einem Drucke von 10 mm erniedrigt flüssiges Aethylen seine Temperatur auf —150⁰, flüssiger Sauerstoff bei 9 mm auf —211⁰, flüssiger Stickstoff auf —225⁰. Noch tiefere Temperaturen — ungefähr —250⁰ — sind nur durch Verdunsten von flüssigem Wasserstoff erreichbar.

Die verflüssigten Gase lassen sich sehr gut in sogenannten Dewar'schen Flaschen aufbewahren: offenen, doppelwandigen Glasgefässen, deren Mantelraum luftleer gemacht und deren innere Wand an der Aussenseite einen spiegelnden Ueberzug von Quecksilber trägt — wodurch Wärmeleitung und -strahlung verhindert werden.

In nachstehender Tabelle sind die kritischen Temperaturen (T) und die kritischen Drucke (P) der schwer verdichtbaren Gase angeführt:

	T	P
Kohlendioxyd CO_2	+ 31⁰	77 Atm.
Aethylen C_2H_4	+ 10⁰	51 „
Stickoxyd NO	— 93⁰	71 „
Grubengas CH_4	— 82⁰	55 „
Sauerstoff O_2	— 118⁰	50 „
Kohlenoxyd CO	— 140⁰	35 „
Stickstoff N_2	— 146⁰	35 „
Wasserstoff H_2	— 220⁰	15 „
Luft	— 140⁰	39 „

Man misst niedrige Temperaturen mittelst eines Wasserstoff- oder Heliumthermometers, eines thermoelektrischen Elementes aus Kupfer und Neusilber oder eines Platinwiderstand-Thermometers.

Ausser durch experimentelle Bestimmung lassen sich kritischer Druck, kritische Temperatur und kritisches Volum auch aus den Abweichungen der Gase von Boyle's Gesetz nach einer von van der Waals 1879 entwickelten Theorie berechnen (vgl. unter Luft: das Messen der Gase). Für ein näheres Studium dieser Verhältnisse, das allen jungen Chemikern angelegentlich empfohlen sei, eignen sich besonders die Werke von Ostwald: „Grundriss der allgemeinen Chemie" 2. Aufl. 1890 und Lothar Meyer: „Grundzüge der theoretischen Chemie", 2. Aufl. 1893; auch sei auf die eingehende Darstellung in Ostwald's Lehrbuch der allgemeinen Chemie, 2. Aufl. (1891) I, 289 hingewiesen.

Gruppe der Halogene.

Zu dieser Gruppe von Elementen gehören Fluor, Chlor, Brom und Jod. In ihrem chemischen Verhalten sind sie einander sehr ähnlich; sie heissen Halogene oder Salzbildner, weil sie sich mit den Metallen zu salzartigen Körpern vereinigen (*ἅλς*, das Salz, *γεννάω*, ich erzeuge). Entsprechend ihrer grösseren Wichtigkeit sollen hier zuerst Chlor, Brom und Jod besprochen werden.

1. Chlor.

Atom: $Cl = 35{,}45$. Molekül: $Cl_2 = 70{,}90$.

Das Chlor findet sich in der Natur nicht in freiem Zustande. Da es auf die meisten, besonders auf die organischen, wasserstoffhaltigen Körper mit grosser Heftigkeit einwirkt, indem es Verbindungen mit ihnen oder ihren Bestandtheilen eingeht, würde es sich nur ganz vorübergehend in Freiheit erhalten können. Die wichtigste seiner Verbindungen ist das Kochsalz oder Steinsalz, das aus Chlor und Natrium besteht.

Das Chlor wurde 1774 in Schweden von Carl Wilhelm Scheele, einem geborenen Stralsunder, entdeckt. Es wurde für einen zusammengesetzten Körper gehalten, bis es 1809 durch die Franzosen Gay-Lussac und Thénard, ganz bestimmt aber erst 1810 durch den Engländer Humphry Davy für ein Element erklärt wurde.

Darstellung. Zur Gewinnung freien Chlors erwärmt man ein Gemenge von Braunstein (Mangansuperoxyd) und wässriger Salzsäure in einem Kolben (Fig. 31), der mit einer sogenannten Welter'schen Sicherheitsröhre versehen ist, die zur Ausgleichung des Gasdruckes dient. Das entweichende gasförmige Chlor wird

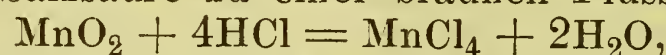
in einer Woulff'schen Flasche durch Wasser gewaschen, um es von mitgerissener Salzsäure zu befreien, und dann über warmem Wasser aufgefangen. Die Reaktion zwischen Mangansuperoxyd (MnO_2) und Salzsäure (HCl) erfolgt nach der chemischeu Gleichung:



$$MnO_2 + 4HCl = MnCl_2 + 2H_2O + Cl_2;$$

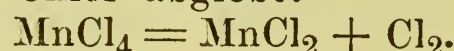
das Manganchlorür ($MnCl_2$) bleibt im Wasser gelöst.

Bei niederer Temperatur löst sich das Mangansuperoxyd ohne Chlorentwicklung in der Salzsäure zu einer braunen Flüssigkeit auf:



$$MnO_2 + 4HCl = MnCl_4 + 2H_2O,$$

die dann beim Erwärmen Chlor abgiebt:



$$MnCl_4 = MnCl_2 + Cl_2.$$

Die Entwicklung des Chlors geht gleichmässiger vor sich, wenn man eine Mischung von Braunstein, Kochsalz und Schwefelsäure verwendet.

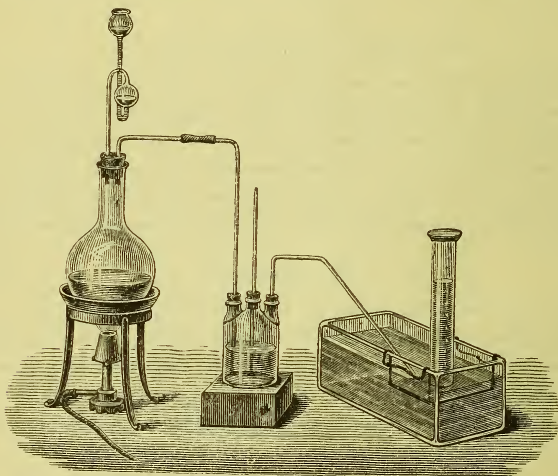


Fig. 31.

Aus den beiden zuletzt genannten bildet sich die Salzsäure (neben saurem schwefelsaurem Natrium) im Apparat selbst: $NaCl + SO_4H_2 = HCl + SO_4NaH$, und wirkt dann auf das Mangansuperoxyd ein. Man verwendet eine Mischung von 5 Th. Braunstein (90procentig) mit 11 Th. Kochsalz und eine solche von 14 Th. konzentrirter Schwefelsäure und 7,5 Th. Wasser [Klason, Berl. Ber. **23** (1890), 330]. Diese zweite Methode ist für das Laboratorium zweckmässiger; die erste Methode dagegen (Einwirkung von Salzsäure auf Braunstein) wird in der Technik als die billigere vorgezogen. Das dabei als Nebenproduct erhaltene Manganchlorür führt man nach dem Prozess von Weldon wieder in Mangansuperoxyd über (siehe dieses).

Andere technische Verfahren zur Darstellung von Chlor beruhen auf der Ausscheidung von Chlor aus Salzsäure oder Chlormetallen (besonders Chlorcalcium und Chlormagnesium) durch den Sauerstoff der Luft bei höherer

Temperatur. Auf diese Weise verwerthet man chlorhaltige Nebenprodukte der Sodaindustrie, Mutterlaugen der Meersalinen und Stassfurter Endlaugen.

1) Nach *Deacon-Hurter* leitet man Salzsäure mit Luft gemengt bei 370—400^0 über poröse Körper (Ziegelsteine), die mit Kupferchlorid oder Kupfersulfat getränkt sind.

2) Nach *Weldon-Pechiney* wird Magnesiumchlorid bezw. Magnesiumoxychlorid im Luftstrom auf ca. 1000^0 erhitzt: $MgCl_2 + O = MgO + Cl_2$; die Magnesia (MgO) wird durch Lösen in Salzsäure wieder in Magnesiumchlorid verwandelt.

3) Nach *Solvay* wird Chlorcalcium oder Chlormagnesium mit Kieselsäure oder Thon im Luftstrom erhitzt: $CaCl_2 + SiO_2 + O = CaOSiO_2 + Cl_2$.

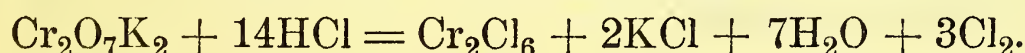
4) Nach *Reychler-de Wilde* wird ein Gemenge von Magnesiumchlorid, Manganchlorür und Mangansulfat bei ca. 520^0 mit heisser Luft behandelt, bis die Chlorentwicklung nachgelassen hat, und dann durch Salzsäure zur ursprünglichen Zusammensetzung zurückgebracht, wobei sich gleichfalls Chlor entwickelt.

5) Nach *Mond* lässt man Salmiakdampf auf Magnesiumoxyd oder Oxyde anderer Metalle einwirken und erhält zuerst Ammoniak und das Metallchlorid, aus letzterem im Luftstrom bei höherer Temperatur Chlor und das Oxyd.

Von ganz besonderer Wichtigkeit ist die *elektrolytische Zerlegung von Chlornatriumlösung* geworden, wodurch die anderen technischen Verfahren in nicht zu ferner Zeit verdrängt sein werden. Der elektrische Strom zerlegt das Chlornatrium (und in ähnlicher Weise auch andere Chlormetalle) in seine Bestandtheile, wobei sich das Chlor am positiven, das Natrium am negativen Pole abscheidet. Das Natrium setzt sich sofort mit Wasser unter Bildung von Natriumoxydhydrat und Wasserstoff um. Wir werden später, bei Soda, Kaliumchlorat und Bleichkalk auf diesen ganz ungemein wichtigen Vorgang zurückkommen*). Aehnlich verläuft auch die *Elektrolyse wässriger Chlorwasserstoffsäure*, die gleichfalls später besprochen werden wird.

Zur Darstellung von Chlor im Laboratorium eignet sich sehr das *Winkler*'sche Verfahren, wonach in Formen gepresster *Chlorkalk* (s. diesen) im *Kipp*'schen Apparate (s. S. 31) mit verdünnter Salzsäure behandelt wird.

Sehr reines Chlorgas gewinnt man durch Erwärmen von *saurem chromsauren Kalium* mit konz. *Salzsäure*:



$$Cr_2O_7K_2 + 14HCl = Cr_2Cl_6 + 2KCl + 7H_2O + 3Cl_2.$$

Da das Chlorgas sich in kaltem Wasser ziemlich leicht löst, muss man es über warmem Wasser auffangen. Ueber Quecksilber kann es

---

*) Vgl. N. *Caro*, Darstellung von Chlor und Salzsäure, Berlin 1893; ferner L. *Mond*, Geschichtlicher Ueberblick der verschiedenen Arten der Chlordarstellung, Chemiker-Zeitung 1896, 928 und R. *Hasenclever*, Die Entwicklung der Sodafabrikation, Berl. Ber. **29** (1896) III, 2861.

nicht aufgefangen werden, weil es sich damit leicht verbindet. Will man trockenes Chlorgas haben, so leitet man es durch konzentrirte Schwefelsäure. Das trockene Chlor kann man in einem aufwärts stehenden leeren Gefässe auffangen; es verdrängt daraus die leichtere Luft.

Physikalische Eigenschaften. Das Chlor ist ein gelbgrünes Gas (daher sein Name, von χλωρός), von durchdringendem, erstickendem Geruch. Seine Gasdichte auf Sauerstoff = 32 bezogen beträgt 70,9, auf Luft = 1 bezogen ist sie = 2,45 (vgl. S. 34). 1 Liter Chlor wiegt bei 0° und 760 mm Druck unter 45° geographischer Breite in Meereshöhe 3,167 g. Es verdichtet sich bei 15° C. unter dem Druck von 57 Atmosphären (bei —40° C. schon unter dem gewöhnlichen Druck) zu einer gelben Flüssigkeit, die bei —33,6° siedet. Durch Druck und Abkühlung verflüssigtes Chlor wird in der Technik verwendet [vgl. Knietsch, Ann. Chem. 259 (1890) 100]. Das flüssige Chlor besitzt bei seinem Siedepunkte das spezifische Gewicht 1,5575. Bei sehr niederen Temperaturen erstarrt es zu einer gelben, krystallinischen Masse, die bei —102° wieder schmilzt. Die kritische Temperatur des Chlors liegt bei 146°, der kritische Druck beträgt 93,5 Atmosphären. Die Verdichtung des Chlors lässt sich leicht auf folgende Weise bewirken — wie das zuerst von Faraday ausgeführt worden. In den zugeschmolzenen Schenkel einer knieförmig gebogenen Glasröhre (Fig. 32) bringt man Krystalle von Chlorhydrat ($Cl_2 + 8H_2O$, siehe unten) und schmilzt dann auch den andern Schenkel zu. Den gefüllten Schenkel taucht man in ein Wasserbad, den andern kühlt man mit Schnee. Erhitzt man nun das Wasserbad etwas über 30°, so zersetzt sich das Chlorhydrat in Wasser und in Chlor, das sich im gekühlten Schenkel durch seinen eignen Druck zu einer Flüssigkeit verdichtet. Kühlt man den vorerst erwärmten Schenkel in einer Kältemischung, so destillirt das flüssige Chlor zurück und wird wieder vom Wasser verschluckt. An Stelle des Chlorhydrats kann man auch mit Chlorgas gesättigte Holzkohle anwenden; 1 Volum derselben verschluckt gegen 200 Volume Chlor, die sie beim Erwärmen wieder abgiebt.

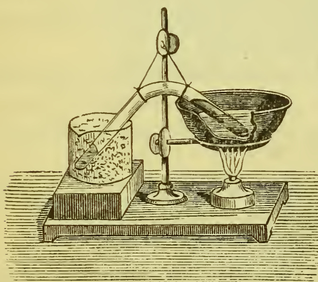
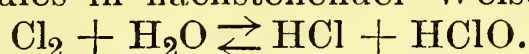


Fig. 32.

Ein Volum Wasser nimmt bei 20° C. 2 Volume Chlor, bei 10° 2,5 Volume auf. Die wässerige Chlorlösung heisst *Chlorwasser*

(*Aqua chlorata*), besitzt fast alle chemischen Eigenschaften des freien Chlors und wird daher häufig im Laboratorium an Stelle des gasförmigen Chlors angewandt.

Nach neueren Untersuchungen ist im Chlorwasser durch Umsetzung von Chlor mit Wasser Chlorwasserstoff und unterchlorige Säure vorhanden, die ihrerseits wieder unter Bildung von Chlor und Wasser auf einander einwirken, so dass, je nach der Stärke des Chlorwassers und den äusseren Bedingungen, zwischen diesen 4 Stoffen ein Gleichgewichtszustand eintritt (s. S. 17). Man kann dies in nachstehender Weise ausdrücken:



$$Cl_2 + H_2O \rightleftarrows HCl + HClO.$$

Kühlt man gesättigtes Chlorwasser unter 0° ab. so scheiden sich gelbe, schuppenförmige Krystalle von Chlorhydrat aus, deren Zusammensetzung durch die Formel ($Cl_2 + 8H_2O$) ausgedrückt wird. Man betrachtet diesen Körper als eine Verbindung von Chlor mit Wasser; bei gewöhnlicher Temperatur zersetzt er sich wieder in Wasser und Chlor.

Chemische Eigenschaften. Das Chlor verbindet sich direkt mit allen Grundstoffen, ausgenommen Sauerstoff, Kohlenstoff und Stickstoff, deren Chlorverbindungen nur auf Umwegen zu erhalten sind. Es vereinigt sich in nicht ganz trocknem Zustande mit den meisten Metallen schon bei gewöhnlicher Temperatur zu salzähnlichen Chlormetallen. Dünnes Blattkupfer (unächtes Blattgold), gepulvertes Antimon oder Arsen verbinden sich mit Chlor unter Feuererscheinung; auch Phosphor entzündet sich in einer Chloratmosphäre. Völlig trockenes Chlor zeigt dieses lebhafte Vereinigungsbestreben nicht.

Ebenso leicht vereinigt sich Chlor mit Wasserstoff. Die Verbindung erfolgt unter heftiger Explosion, wenn man ein Gemenge aus gleichen Raumtheilen beider Gase, wie es bei der Elektrolyse von wässrigem Chlorwasserstoff erhalten wird, dem direkten Sonnenlicht aussetzt (*Chlorknallgas*). Im zerstreuten Tageslicht ist die Einwirkung nur eine allmähliche; im Dunkeln findet sie gar nicht statt; ebensowenig, wenn völlig trockene Gase verwendet werden (Baker). Der Verlauf dieser Reaktion und zugleich die Gesetze der chemischen Lichtwirkung sind von Bunsen und Roscoe in einer Reihe berühmter Abhandlungen untersucht worden [Poggend. Ann. d. Physik, Bd. **100**, **101**, **108** (1857—1859)]. Auch gegenüber Verbindungen des Wasserstoffs äussert das Chlor starke Affinität; die meisten davon werden durch Chlor derart zersetzt, dass es ihnen Wasserstoff entzieht und damit Chlorwasserstoff bildet. So wird Wasser allmählich und besonders im Sonnenlicht durch Chlor in Chlorwasserstoff und Sauerstoff zersetzt:



$$H_2O + Cl_2 = 2HCl + O.$$

Lässt man einen mit Chlorwasser gefüllten, in Chlorwasser umgekehrten Zylinder im direkten Sonnenlichte stehen, so bemerkt man bald die Entwicklung von Gasblasen, die sich im oberen Theil des Zylinders ansammeln; sie bestehen aus Sauerstoff. Im zerstreuten Lichte findet die Zersetzung langsamer statt; durch Erwärmen wird sie beschleunigt. Hierbei bilden sich überdies auch Sauerstoffsäuren des Chlors, $ClOH, ClO_3H$ (s. o.).

Auch die wasserstoffhaltigen Kohlenstoffverbindungen werden durch Chlor verändert, indem sie ihm Wasserstoff abgeben. Hierbei ist die Reaktion zuweilen so lebhaft, dass Kohlenstoff in freiem Zustand abgeschieden wird. Bringt man z. B. einen mit frisch destillirtem Terpentinöl getränkten Streifen Fliesspapier in trocknes Chlor, so verkohlt das Papier sofort. Eine brennende Wachskerze fährt in Chlorgas mit russender Flamme (unter Kohlenstoffausscheidung) zu brennen fort.

Die organischen (kohlenstoff- und wasserstoffhaltigen) Farbstoffe entfärbt feuchtes Chlorgas. So werden die dunkelblauen Lösungen von Indigo und Lackmus durch Chlorwasser fast farblos; farbige Blumen werden in feuchtem Chlorgase schnell gebleicht. Hierauf beruht die Anwendung des Chlors zum Bleichen der Gewebe, wie auch zum Zerstören von Fäulnissstoffen und üblen Dünsten — Chlordesinfektion (vgl. auch Bleichkalk).

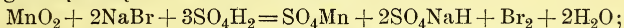
Die bleichenden Wirkungen des Chlors sind meistens durch die Anwesenheit von Wasser bedingt. Sie beruhen wahrscheinlich auf der oxydirenden Wirkung des Sauerstoffs oder der Sauerstoffsäuren des Chlors, die bei der Reaktion zwischen Chlor und Wasser entstehen (s. oben). Dem freien Sauerstoff kommt diese Eigenschaft nicht zu, wohl aber dem sich bildenden, frei werdenden. Wir werden später sehen, dass auch mehrere andere Elemente im sogenannten Entstehungsmomente (*in statu nascendi*) kraftvoller wirken, als im freien Zustande.

2. Brom.

Atom: $Br = 79{,}96$. Molekül: $Br_2 = 159{,}92$.

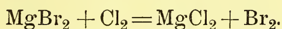
Das Brom, ein völliges Seitenstück zu Chlor, wurde 1826 von Balard in Meersalzmutterlaugen entdeckt. In freiem Zustande kommt es, aus demselben Grunde wie Chlor, in der Natur nicht vor. Als Bromnatrium findet es sich, jedoch in viel geringerer Menge wie Chlornatrium, in Meerwasser, namentlich in dem des todten Meeres; auch in vielen Soolquellen, z. B. in denen von Kreuznach und von Hall. Bei der Verdunstung des Meer- und Soolwassers scheidet sich zuerst Chlornatrium (Kochsalz) aus; in der Mutterlauge finden sich neben andern leicht löslichen Salzen Bromnatrium und

Brommagnesium. Zur Bromgewinnung dienen hauptsächlich die den Steinsalzlagern von Stassfurt bei Magdeburg aufgelagerten Schichten, die sog. Abraumsalze, die neben anderen Salzen auch solche der Bromwasserstoffsäure enthalten; doch werden grosse Mengen Brom auch in Nord-Amerika aus ähnlichen Vorkommen gewonnen. Die Darstellung des Broms geschieht ganz entsprechend der des Chlors. Man destillirt ein Gemenge von Bromnatrium und Mangansuperoxyd mit Schwefelsäure:



$$MnO_2 + 2NaBr + 3SO_4H_2 = SO_4Mn + 2SO_4NaH + Br_2 + 2H_2O;$$

das Brom verdichtet sich in der gut gekühlten Vorlage des Destillationsapparates. Auch durch Einleiten von Chlor in die wässerige Lösung von Brommetallen lässt sich Brom abscheiden; derart wird es in Stassfurt und in amerikanischen Salinen aus Brommagnesiumlauge gewonnen:



$$MgBr_2 + Cl_2 = MgCl_2 + Br_2.$$

Das Brom ist eine schwere, rothbraune Flüssigkeit von höchst durchdringendem, an Chlor erinnernden Geruch (daher der Name von *βρῶμος*, Gestank). In starker Kälte erstarrt das Brom zu einer aus feinen Nadeln zusammengesetzten dunkelbraunrothen Masse mit geringem schwarzen Metallschimmer, die bei —7,3^0 wieder schmilzt. Das flüssige Brom hat bei 0^0 das spezifische Gewicht 3,18 (Wasser = 1); es ist sehr flüchtig, bildet schon bei mittlerer Temperatur gelbrothe Dämpfe und siedet bei ungef. 60^0, indem es sich in einen dunkel braunrothen Dampf verwandelt. Seine Gasdichte beträgt 159,9 (Sauerstoff = 32) oder 5,52 (Luft = 1).

1 Th. Brom löst sich in ungefähr 35 Th. Wasser von mittlerer Temperatur, ist also darin löslicher wie Chlor. Kühlt man Bromwasser unter 4^0 ab, so krystallisirt das dem Chlorhydrat entsprechende Bromhydrat ($Br_2 + 10H_2O$) aus, das sich schon bei 6,2^0 zersetzt. In Alkohol und besonders in Aether, Chloroform und Schwefelkohlenstoff ist das Brom leicht löslich.

In chemischer Beziehung ist das Brom dem Chlor sehr ähnlich. Mit den meisten der Metalle verbindet es sich zu Brommetallen, besitzt aber zu ihnen schwächere Affinität wie das Chlor; wie wir schon sahen, wird es aus diesen Verbindungen durch Chlor abgeschieden. Mit Wasserstoff vereinigt es sich nur in der Wärme, nicht durch Belichtung. Auf organische Verbindungen wirkt es ähnlich wie Chlor, indem es ihnen Wasserstoff entzieht. Stärkekleister wird durch Brom orange gefärbt.

Als Bromum solidificatum wird ein Gemisch von flüssigem Brom mit Kieselguhr bezeichnet, das, in Würfel oder Stäbchen gepresst, zu Desinfektionszwecken in den Handel kommt. Brom

und seine Salze finden Anwendung in der Arzneikunst, in der Photographie und zur Darstellung von Anilinfarben.

3. Jod.

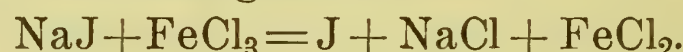
Atom: J = 126,85. Molekül: $J_2 = 253{,}70$.

Ebenso wie Brom findet sich Jod mit Natrium verbunden im Meerwasser und in einigen Mineralquellen, namentlich zu Hall in Oesterreich und in der Heilbronner Adelheidsquelle. In diesen Quellwässern lässt sich das Jod leicht nachweisen. Im Meerwasser ist es nur in so geringer Menge vorhanden, dass seine Abscheidung daraus technisch unvortheilhaft ist. Verschiedene im Meere lebende Organismen jedoch, namentlich Algen, entziehen dem Meerwasser die Jodverbindungen und speichern sie in sich auf. Diese Algen, die durch die Fluth an die Küsten geworfen werden, geben beim Verbrennen eine Asche (in Schottland Kelp, in der Normandie Varec genannt), die ein wichtiges Material zur Jodgewinnung darstellt. Das Jod wurde in solcher Asche 1811 durch Courtois aufgefunden, aber erst 1813 von Davy und Gay-Lussac als Element erkannt. Zur Darstellung des Jods wird die Asche mit Wasser ausgelaugt, die Lösung konzentrirt und von dem auskrystallisirenden Chlornatrium und Chlorkalium getrennt. Die letzten Laugen, worin sich die leichtlöslichen Jodverbindungen anhäufen, unterwirft man der Destillation mit Braunstein und Schwefelsäure. Man scheidet demnach das Jod auf gleiche Weise aus seinen Verbindungen ab, wie Chlor und Brom aus den ihren. Bequemer ist es aber, durch die wässerige Lösung der Jodmetalle Chlor, noch besser salpetrige Säure zu leiten, wobei sich alles Jod ausscheidet:



$$KJ + Cl = KCl + J,$$

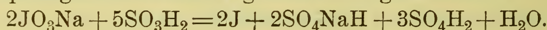
oder die Jodidlösung mit Eisenchlorid zu erhitzen, wobei Eisenchlorid in Eisenchlorür übergeht:



$$NaJ + FeCl_3 = J + NaCl + FeCl_2.$$

Das in Gestalt eines grauschwarzen Pulvers ausgeschiedene Jod wird durch Filtriren gesammelt, getrocknet und dann sublimirt.

Die beträchtlichsten Mengen von Jod werden neuerdings aus den Mutterlaugen des Chile(-Natron-)salpeters gewonnen. Das Jod findet sich darin als jodsaures Natrium JO_3Na und wird daraus durch salpetrige oder schweflige Säure abgeschieden:



$$2JO_3Na + 5SO_3H_2 = 2J + 2SO_4NaH + 3SO_4H_2 + H_2O.$$

Bemerkenswerth ist das von Baumann 1895 entdeckte Vorkommen von Jod in der Schilddrüse (Thyreoidea — von ϑυρεός — thürgestaltiger Schild, und εἴδω, ähnlich sein) deren wirksamer Be-

standtheil 9% Jod enthält und jetzt unter dem Namen Thyrojodin mit Milchzucker gemischt in den Handel kommt.

Das Jod ist grauschwarz, sublimirt in grossen rhombischen Tafeln, die starken Metallglanz besitzen und hat einen eigenthümlichen, etwas an Chlor erinnernden Geruch; es färbt die Haut braun und wirkt ätzend, aber viel weniger stark als Brom. Sein spezifisches Gewicht beträgt 4,95 bei 15⁰. Es schmilzt bei 114⁰ zu einer dunkelbraunen Flüssigkeit und siedet gegen 184,3⁰, indem es sich in einen dunkelvioletten Dampf verwandelt — daher der ihm von Gay-Lussac gegebene Name Jod, von ἰοειδής, veilchenartig.

Die Dampfdichte (Gasdichte) des Jodes beträgt bis zu 600⁰ 8,7 (Luft = 1) oder 254 (O = 32), entsprechend der Molekulargrösse J_2 = 253,7. Ueber 600⁰ nimmt die Dampfdichte allmählich ab, bis sie von 1500⁰ ab nur noch die Hälfte der ursprünglichen beträgt. Es erklärt sich das aus dem allmählichen Zerfall der normalen zweiatomigen Jodmoleküle J_2 in die freien Atome J + J (siehe Dissoziation des Wassers). In gleicher Weise werden auch die Brommoleküle Br_2 in freie Atome gespalten; die Dissoziation des Bromdampfes beginnt (bei einer Verdünnung mit 11 Vol. Stickstoff) gegen 1000⁰ und ist gegen 1600⁰ vollendet. Die Gasdichte des Chlors ist bei 1200⁰ noch normal und erleidet erst bei 1400⁰ eine geringe Verminderung. Dagegen zeigen Sauerstoff und Stickstoff bis zu 1690⁰ keine Veränderung in ihrer Gasdichte. (C. Langer und V. Meyer.)

In Wasser ist das Jod sehr wenig löslich (1:3600), leicht in Alkohol (*Tinctura Jodi*), sehr leicht in wässeriger Jodkaliumlösung, in Aether, Chloroform und Schwefelkohlenstoff (10 ccm Schwefelkohlenstoff lösen bei 18⁰ 1,85 g Jod); die beiden letzten färben sich dabei rothviolett. Besonders schön, in Formen des rhombischen Systems, lässt es sich aus Eisessig krystallisiren.

In seinem chemischen Verhalten ähnelt das Jod dem Brom und Chlor; nur besitzt es viel schwächere Affinitäten, weshalb es durch diese beiden Elemente aus seinen Metallverbindungen ausgeschieden wird (S. 48). Mit den Metallen verbindet es sich meist nur beim Erwärmen; ebenso mit Wasserstoff. Den Verbindungen des Kohlenstoffs mit Wasserstoff vermag es Wasserstoff gewöhnlich nicht zu entziehen.

Sehr kennzeichnend für das Jod ist seine Eigenschaft, Stärkekleister bei Gegenwart von Jodalkalien dunkelblau zu färben. Fügt man zu der Lösung eines Jodmetalles Stärkekleister und einige Tropfen Chlorwasser, so färbt sich der Kleister sofort durch das ausgeschiedene Jod dunkelblau. Diese Reaktion dient zur Entdeckung selbst sehr kleiner Mengen Jod. Das Jod findet ausgedehnte Anwendung in Arzneikunst, Photographie und Farbgewerben.

4. Fluor.

Atom: Fl=19. Molekül: Fl_2=38.

Fluor besitzt so starke Verwandtschaft zu fast allen Körpern, dass es trotz vielfacher Versuche bis in die neuere Zeit nicht in freiem Zustande dargestellt werden konnte. Erst 1886 hat es Moissan durch Elektrolyse wasserfreier, sehr stark abgekühlter, mit etwas Fluornatrium versetzter Flusssäure als schwach gelbgrünes Gas erhalten. Das Zersetzungsgefäss bestand aus einem Platinrohr mit Verschlüssen aus Flussspath, der positive Pol, an dem sich das Fluor entwickelte, aus einer Legirung von Platin und Iridium. Neuerdings ist es Dewar und Moissan gelungen, das Fluor durch Anwendung von siedendem Sauerstoff als Kühlmittel bei —187° zu verflüssigen. Es verliert hierbei seine chemische Wirksamkeit fast vollständig, greift Glas nicht an, ebensowenig Jod, Schwefel, Metalle; nur die Verwandtschaft zu Wasserstoff macht sich geltend, insofern als Benzol unter Feuererscheinung zersetzt wird.

Die wichtigste Verbindung des Fluors ist der Flussspath (Fluorcalcium $CaFl_2$), der gewöhnlich als Ausgangsmaterial zur Darstellung anderer Fluorverbindungen dient.

Fluor verbindet sich schon im Dunkeln mit Wasserstoff; Jod, Schwefel, Silicium, Bor, Arsen- und Antimonpulver, fein vertheiltes Eisen und Mangan, organische Stoffe, wie Terpentinöl, Alkohol, Kork, verbrennen in ihm. Die Metalle, ausgenommen Gold und Platin, werden von Fluor lebhaft angegriffen. Es zersetzt das Wasser unter Bildung von Flusssäure (Fluorwasserstoff) und ozonisirtem Sauerstoff und treibt Chlor, Brom und Jod aus ihren Verbindungen mit Metallen aus. Seine Gasdichte, auf Luft bezogen, ist 1,32 (gefunden 1,26).

Die vier Elemente Fluor, Chlor, Brom und Jod zeigen eine gradweise Verschiedenheit in ihren Eigenschaften, und zwar derart, dass mit dem Zunehmen der spezifischen Gewichte dieser Elemente in Gasform:

	Fl	Cl	Br	J
Gasdichte	19	35,45	79,96	126,85

gleichsam eine Verdichtung des Stoffes stattfindet, die sich in der verminderten Flüchtigkeit ausdrückt. Das Fluor bleibt bis —187° gasförmig; das Chlor kann leicht verflüssigt werden; das Brom ist bei mittlerer Temperatur eine Flüssigkeit; das Jod endlich ist ein

fester Körper. Hiermit stehen auch die anderen physikalischen Eigenschaften in Uebereinstimmung, wie aus folgender Tabelle ersichtlich ist:

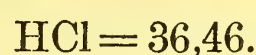
	Fluor	Chlor	Brom	Jod
Schmelztemperatur	—	—102°	—72°	+114°
Siedetemperatur	—187° (?)	— 33°	+60°	+184°
Spez. Gewicht in flüssigem	1,14	1,47	3,18	—
oder festem Zustande	—	—	—	4,95
Farbe	schwach gelbgrün	gelbgrün	braun	schwarz-violett

Eine ebensolche Abstufung zeigt sich auch, wie wir gesehen haben, in dem Verhalten der vier Halogene gegen die Metalle und gegen Wasserstoff: das Fluor wirkt am kräftigsten, das Jod am schwächsten. Jod wird daher durch jedes der drei anderen, Brom durch Chlor und Fluor, Chlor durch Fluor aus seinen löslichen Metall- und Wasserstoffverbindungen ausgeschieden (s. S. 50). Wir werden später sehen, dass sich die Halogene aus ihren sauerstoffhaltigen Verbindungen gerade nach der umgekehrten Reihenfolge verdrängen, dass Jod die stärkste, Chlor die schwächste Affinität zu Sauerstoff besitzt; Sauerstoffverbindungen von Fluor sind nicht bekannt.

Verbindungen der Halogene mit Wasserstoff.

Die Halogene verbinden sich mit Wasserstoff zu gasförmigen, in Wasser sehr leicht löslichen Säuren: den Halogenwasserstoffen oder Halogenwasserstoffsäuren. Für jedes Halogen ist nur eine einzige derartige Verbindung bekannt.

1. Chlorwasserstoff.



$HCl = 36,46$.

Chlor und Wasserstoff vereinigen sich zu Chlorwasserstoff, wenn sie bei höherer Temperatur, oder im direkten Sonnenlicht, oder in künstlichem, an chemischen Strahlen reichen Lichte (Magnesiumlicht) zusammentreffen. Im zerstreuten Licht ist die Einwirkung nur eine allmähliche; im Dunkeln findet sie nicht statt. Wenn die beiden Gase vollständig trocken sind, wirken sie auch im direkten Sonnenlicht nicht auf einander (s. S. 45).

Führt man eine an der Luft entzündete Wasserstoffflamme in einen mit Chlorgas gefüllten Zylinder ein, so fährt die Flamme im

Chlor unter Bildung von Chlorwasserstoff zu brennen fort. Das Entgegengesetzte, das Brennen von Chlor in Wasserstoff, lässt sich leicht durch folgenden Versuch zeigen. Man füllt einen umgekehrten gläsernen Zylinder durch Verdrängen der Luft mit Wasserstoff, zündet den Wasserstoff an der Mündung des Zylinders an und führt sofort in den Zylinder eine Röhre ein, durch die trockenes Chlorgas strömt. Das Chlor entzündet sich dann an der Wasserstoffflamme und brennt im Wasserstoffgas weiter. Wir erkennen hieraus, dass das Brennen eine Erscheinung ist, die einen chemischen Vorgang, in diesem Falle die Vereinigung von Wasserstoff mit Chlor begleitet. Wenn Wasserstoff in Chlor oder in Luft brennt, so brennt aus demselben Grunde Chlor oder Luft in Wasserstoff. Als Verbrennung bezeichnen wir jeden chemischen Vorgang, woran Gase betheiligt sind, der unter Lichterscheinung vor sich geht.

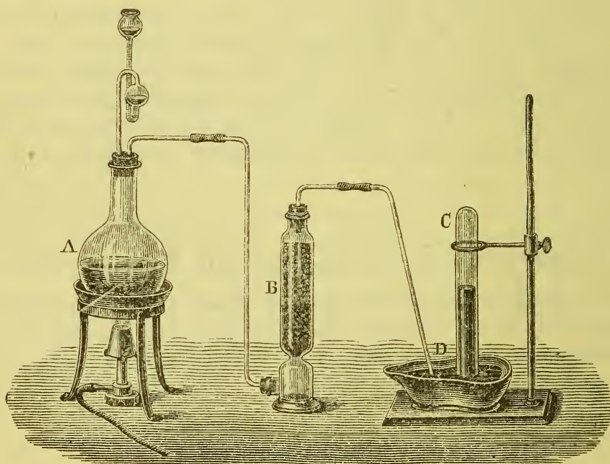
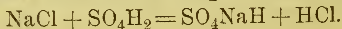


Fig. 33.

Ein Gemenge gleich grosser Volume Chlor und Wasserstoff heisst *Chlorknallgas;* im Sonnenlicht, in dem Licht einer Magnesium- oder elektrischen Bogenlampe explodirt es äusserst heftig; hierbei entsteht gasförmiger Chlorwasserstoff.

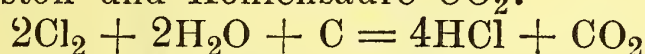
Chlorwasserstoff wird am bequemsten durch Einwirkung von Schwefelsäure auf Chlornatrium (Kochsalz) dargestellt, wobei festes Natriumbisulfat und Chlorwasserstoffgas entstehen:



$$NaCl + SO_4H_2 = SO_4NaH + HCl.$$

Man übergiesst in einem Kolben A, Fig. 33, Chlornatrium (5 Theile) mit einer erkalteten Mischung von konz. Schwefelsäure (9 Theile) und Wasser (2 Theile) und erwärmt den Kolben gelinde im Sandbade. Das entweichende Chlorwasserstoffgas wird durch eine Woulff'sche Flasche mit Schwefelsäure oder durch den Zylinder B (der mit Schwefelsäure getränkte Bimsteinstücke enthält) geleitet, um es zu trocknen, und dann über Quecksilber (im Zylinder C) aufgefangen.

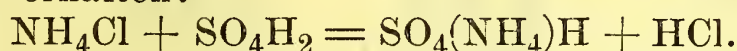
In der Glühhitze wirkt saures schwefelsaures Natrium von neuem, unter Bildung von neutralem Sulfat und von Salzsäure, auf Kochsalz ein: $SO_4NaH + NaCl = HCl + SO_4Na_2$. Durch diese Reaktionen wird der Chlorwasserstoff im Grossen bei der Darstellung von schwefelsaurem Natrium (Natriumsulfat) im Le Blanc-Sodaverfahren (s. d.) erhalten. Da aber dieses Verfahren jetzt immer mehr durch das schon erwähnte elektrolytische verdrängt wird, wobei nicht Salzsäure, sondern Chlor als Nebenprodukt entsteht, so erscheint es wichtig, dieses auf bequeme Weise in die für die Technik unentbehrliche Salzsäure überzuführen. Das gelingt nach Lorenz sehr leicht, indem man Chlor und Wasserdampf über glühende Kohlen (Koks) leitet; hierbei bilden sich vorwiegend Chlorwasserstoff und Kohlensäure CO_2:



$$2Cl_2 + 2H_2O + C = 4HCl + CO_2$$

[vergl. Berl. Ber. **30** (1897) I, 347].

Einen stetigen Strom trockenen Chlorwasserstoffs kann man, nach Davy's Vorschlag, auch durch Einwirkung von Schwefelsäure auf ein Stück Chlorammonium (Salmiak) erhalten:



$$NH_4Cl + SO_4H_2 = SO_4(NH_4)H + HCl.$$

Man bedient sich dazu am besten des Norblad'schen Gasentwicklungsapparats, den die Fig. 34 in einer von Kreussler angegebenen Form zeigt.

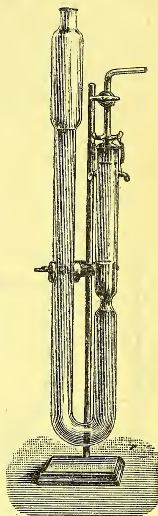


Fig. 34.

Physikalische Eigenschaften. Chlorwasserstoff ist ein farbloses Gas von stechendem Geruch; an feuchter Luft bildet er Nebel, indem er sich mit dem Wasserdampf zu Salzsäure verbindet. Seine kritische Temperatur liegt bei $+52,3^0$, der kritische Druck beträgt 86 Atm., d. h. die Verflüssigung erfordert direkt unterhalb der angegebenen Temperatur den Druck von 86 Atm., während sie oberhalb dieser Temperatur durch keinen Druck erfolgt. Der flüssige Chlorwasserstoff ist farblos, besitzt bei 15^0 das spezif. Gewicht 0,83 und gefriert bei $-115,7^0$ zu einer weissen Krystallmasse, die bei $-112,5^0$ zu schmelzen beginnt; unter gewöhnlichem Druck siedet er bei $-80,3^0$.

Das spezifische Gewicht des Gases (die Gasdichte) beträgt 36,46 (Sauerstoff = 32) oder 1,26 (Luft = 1). 1 Liter davon wiegt bei 0^0 und 760 mm Barometerstand unter 45^0 Breite in Meereshöhe 1,6285 g.

Chlorwasserstoff schmeckt sauer und färbt bei Gegenwart von Wasser blaues Lackmuspapier roth — er ist eine Säure und wird daher auch Chlorwasserstoffsäure genannt. Da er sich sehr leicht in Wasser löst, kann er nicht darüber aufgefangen werden. Ein Volum Wasser löst bei 0^0 und 760 mm Barometerstand 505 Volume, bei mittlerer Temperatur etwa 450 Volume des Gases. Bei höherem Drucke nimmt das Wasser mehr, bei geringerem weniger Chlorwasserstoff auf (vergl. bei Kohlendioxyd u. unter:

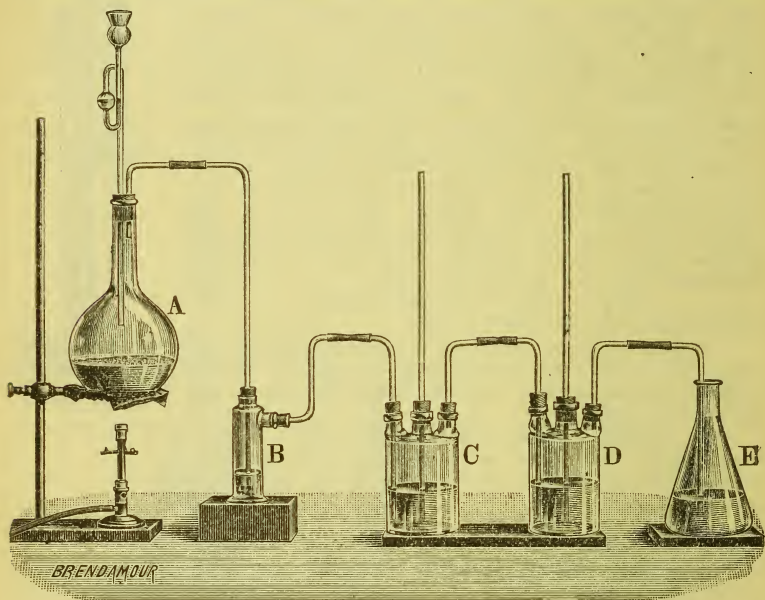


Fig. 35.

Lösungen). Die grosse Löslichkeit des Chlorwasserstoffs in Wasser kann man veranschaulichen, indem man das offene Ende eines mit dem Gase gefüllten, hohen Zylinders in Wasser taucht; indem es das Gas auflöst, stürzt das Wasser in den dadurch entstandenen leeren Raum lebhaft empor und füllt den Zylinder an. Die wässerige Lösung des Chlorwasserstoffs heisst im gewöhnlichen Leben Salzsäure oder wässerige Chlorwasserstoffsäure (*Acidum hydrochloricum*). Um sie darzustellen, leitet man Chlorwasserstoffgas durch mehrere mit einander verbundene Woulff'sche Flaschen (Fig. 35), die Wasser enthalten. Die kleine, nur wenig Wasser enthaltende Flasche B dient zum Befreien des Gases von

etwa mitgerissener Schwefelsäure. Derselbe Apparat kann zur Darstellung von Chlorwasser dienen, wie überhaupt zum Sättigen von Flüssigkeiten mit Gasen.

Die bei 15⁰ gesättigte Lösung enthält 42,9% Chlorwasserstoff und hat das spezifische Gewicht 1,212; sie raucht stark an der Luft. Erwärmt man sie, so entweicht Chlorwasserstoffgas und wenig Wasser. Wenn die Temperatur auf 110⁰ gestiegen ist, destillirt unter 760 mm Druck eine Lösung über, die 20,24 Prozent Chlorwasserstoff enthält und das spez. Gewicht 1,104 besitzt. Die Zusammensetzung entspricht sehr nahe der Formel $ClH + 8H_2O$, ändert sich aber mit dem Druck. Eine verdünnte Säure verliert beim Destilliren Wasser, bis endlich die bei 110⁰ siedende übergeht. Leitet man Chlorwasserstoff in konz. Salzsäure, die auf —22⁰ abgekühlt ist, so scheiden sich Krystalle von der Zusammensetzung $HCl + 2H_2O$ aus, die bei —18⁰ unter Zersetzung schmelzen.

Die Salzsäure findet eine sehr ausgedehnte technische Verwendung. In grossen Mengen wird sie bei der Darstellung von Soda nach Le Blanc gewonnen (s. o.).

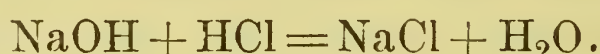
Chemische Eigenschaften des Chlorwasserstoffs.
Säuren — Basen — Salze,

Der Chlorwasserstoff ist eine sehr beständige Verbindung; erst über 1500⁰ erleidet er eine theilweise Zersetzung (s. Dissoziation des Wassers).

Die Zusammensetzung des Chlorwasserstoffs lässt sich analytisch leicht durch folgende Versuche nachweisen. Leitet man über ein Stück Natrium oder Kalium, das in einer Glasröhre erhitzt wird, Chlorwasserstoff, so entweicht aus der Röhre Wasserstoff ($2Na + 2HCl = 2NaCl + H_2$). Erhitzt man dagegen Mangansuperoxyd mit Chlorwasserstoffsäure, so entwickelt sich Chlor ($MnO_2 + 4HCl = MnCl_2 + 2H_2O + Cl_2$). Lässt man auf verdünnte Salzsäure den galvanischen Strom einwirken, so wird der Chlorwasserstoff derart zersetzt, dass das Chlor sich am elektropositiven, der Wasserstoff am elektronegativen Pol ausscheidet (s. S. 78).

Der Chlorwasserstoff — und ebenso seine wässerige Lösung, die Salzsäure — hat alle Eigenschaften einer Säure; er kann uns geradezu als Muster einer solchen dienen. Er schmeckt stark sauer und besitzt auch saure Reaktion, reagirt sauer, d. h. seine wässrige Lösung röthet blauen Lackmusfarbstoff. Er sättigt die sogenannten Basen (Metalloxyde und Metallhydroxyde) und bildet damit chlorwasserstoffsaure Salze. Von den Basen sind einige, die Alkalien und alkalischen Erden, in Wasser löslich; diese Lösungen

reagiren basisch, alkalisch, besitzen basische, alkalische Reaktion, d. h. rother Lackmusfarbstoff wird durch sie blau gefärbt. Fügt man zu der Lösung einer solchen Base, z. B. zu der von Natriumhydroxyd (Aetznatron — Natronlauge) Salzsäure bis zur neutralen Reaktion, d. h. bis die Lösung weder rothes noch blaues Lackmuspapier verändert, so enthält sie einen neutralen Körper, ein Salz — in unserem Falle das Chlornatrium oder Kochsalz, das beim Verdunsten der Lösung in krystallisirter Form hinterbleibt:



$$NaOH + HCl = NaCl + H_2O.$$

Natriumoxydhydrat Chlornatrium

Aehnlich wie Chlorwasserstoff verhalten sich Brom-, Jod- und Fluorwasserstoff. Man nennt diese Halogenverbindungen des Wasserstoffs Wasserstoffsäuren zum Unterschiede von andern Säuren, die neben Wasserstoff auch Sauerstoff enthalten und daher Sauerstoffsäuren genannt werden. Die Sauerstoffsäuren verhalten sich den Wasserstoffsäuren ganz ähnlich; wie diese sättigen sie die basischen Metallhydroxyde, wobei Salze und Wasser entstehen:



$$KOH + NO_3H = NO_3K + H_2O.$$

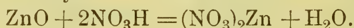
Kalium-hydroxyd Salpeter-säure Kalium-nitrat Wasser

Aehnlich wirken die Säuren auch auf die Metalloxyde unter Bildung von Salzen und Wasser:



$$ZnO + 2HCl = ZnCl_2 + H_2O \text{ und}$$

Zinkoxyd Zinkchlorid



$$ZnO + 2NO_3H = (NO_3)_2Zn + H_2O.$$

Zinknitrat

Bei der Einwirkung der Säuren auf Metalle wird gewöhnlich der Wasserstoff der Säuren durch die Metalle ersetzt; es bilden sich Salze und freier Wasserstoff. So entstehen bei der Einwirkung von Chlorwasserstoffsäure auf Natrium Chlornatrium (Kochsalz) und Wasserstoff:



$$2HCl + 2Na = 2NaCl + H_2;$$

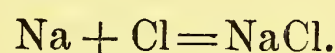
von Chlorwasserstoff auf Zink: Chlorzink und Wasserstoff (vgl. S. 30):



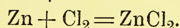
$$2HCl + Zn = ZnCl_2 + H_2.$$

Aus den angeführten Beispielen geht hervor, dass die Säuren Wasserstoffverbindungen sind, woraus bei Ersetzung ihres Wasserstoffs durch Metalle Salze entstehen. Diese Verdrängung (Substitution) von Wasserstoff durch Metall tritt ein, wenn Metalle, Metalloxyde, Metallhydroxyde auf die Säure einwirken. Die Metalloxyde und Metallhydroxyde, die, wie das Natriumoxydhydrat, sich mit Säuren unter Bildung von Wasser zu Salzen absättigen, heissen Basen. Unter Salzen endlich versteht man Körper, die

dem Kochsalz ähnlich sind und durch Vereinigung von Basen und Säuren unter Austritt von Wasser entstehen. Bei den Salzen unterscheidet man, ähnlich wie bei den Säuren, Haloïdsalze (Salze der Wasserstoffsäuren) und Sauerstoffsalze; die ersten enthalten keinen Sauerstoff und entstehen auch durch unmittelbare Verbindung der Halogene mit den Metallen:

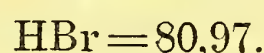


$$Na + Cl = NaCl.$$



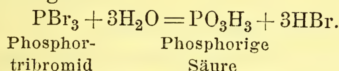
$$Zn + Cl_2 = ZnCl_2.$$

2. Bromwasserstoff.



$$HBr = 80,97.$$

Der Bromwasserstoff ist dem Chlorwasserstoff sehr ähnlich. Brom und Wasserstoff vereinigen sich in Folge ihrer geringeren Affinität zu einander erst bei Rothglühhitze; ferner auch bei Gegenwart von Platinschwamm (s. S. 37). Aehnlich wie Chlorwasserstoff kann Bromwasserstoff durch Einwirkung einiger Säuren, z. B. von Phosphorsäure, auf Brommetalle erhalten werden; konzentrirte Schwefelsäure ist nicht gut anwendbar, da der Bromwasserstoff durch sie theilweise wieder zersetzt wird. Gewöhnlich wird Bromwasserstoff durch Einwirkung von Wasser auf Phosphortribomid (siehe Phosphor) dargestellt:



$$PBr_3 + 3H_2O = PO_3H_3 + 3HBr.$$

Phosphor-tribromid — Phosphorige Säure

Man bringt in einen Kolben (Fig. 36) etwas Wasser (1 Th.), lässt allmählich aus dem Hahntrichter das flüssige Phosphortribromid (3 Th.) zufliessen und erwärmt gelinde. Das entweichende Gas wird über Quecksilber aufgefangen oder in Wasser geleitet. Um es vollständig von mitgerissenem Bromphosphor zu befreien, leitet man es durch etwas Wasser (das U-Rohr in Fig. 36 enthält Bimsteinstücke oder Glasperlen, die mit Wasser befeuchtet sind).

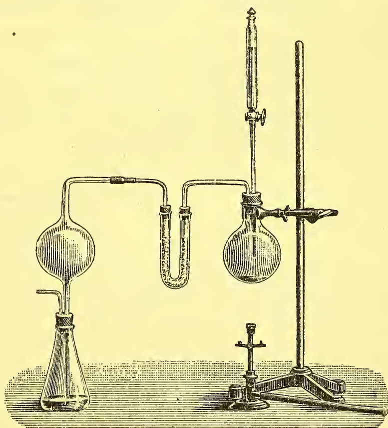


Fig. 36.

Anstatt fertigen Bromphosphor anzuwenden, kann man auch in folgender Weise verfahren. In dem

Kolben übergiesst man rothen Phosphor mit Wasser (2 Th.), lässt unter Abkühlung tropfenweise Brom (10 Th.) hinzufliessen und erwärmt dann. Um den Bromwasserstoff von mitgerissenem Brom zu befreien, leitet man ihn durch eine mit feuchtem rothen Phosphor und Glaswolle gefüllte Röhre.

Ein anderes Verfahren zur Darstellung von gasförmigem Bromwasserstoff besteht darin, dass man Brom zu rohem Anthracen zufliessen lässt; das entweichende Gas leitet man, um es von mitgerissenem Brom zu befreien, durch eine Röhre mit Anthracen.

Um eine wässerige Lösung von Bromwasserstoff zu erhalten, übergiesst man rothen Phosphor (1 Th.) mit Wasser (15 Th.) und fügt dann tropfenweise Brom (10 Th.) hinzu. Die Lösung wird schliesslich erwärmt, filtrirt und destillirt. Aus Brommetallen (Bromnatrium, Bromkalium) gewinnt man wässerigen Bromwasserstoff durch Destillation mit verdünnter Schwefelsäure unter Zusatz von Phosphor.

Bromwasserstoff ist ein farbloses, an feuchter Luft stark rauchendes Gas. Unter starkem Druck verdichtet er sich zu einer Flüssigkeit, die bei -120^0 krystallinisch erstarrt. Der Schmelzpunkt liegt bei -87^0, der Siedepnnkt bei -73^0. Seine Gasdichte beträgt 80,97 (O = 32) oder 2,79 (Luft = 1).

In Wasser löst sich der Bromwasserstoff sehr leicht; die bei 0^0 gesättigte Lösung hat das spezifische Gewicht 1,78 und enthält 82% Bromwasserstoff; ihre Zusammensetzung entspricht annähernd der Formel $HBr + H_2O$; bei 15^0 enthält sie noch 49,8% und zeigt das spezif. Gew. 1,515. Bei 125^0 destillirt eine Lösung, die 48,2% HBr enthält und deren Zusammensetzung sehr nahe der Formel $HBr + 5H_2O$ entspricht; ihr spezifisches Gewicht beträgt 1,49 bei 14^0.

Leitet man in wässerige Bromwasserstoffsäure, die auf -20^0 abgekühlt ist, noch Bromwasserstoff ein, so scheiden sich Krystalle von der Formel $HBr + 2H_2O$ aus, die bei -11^0 schmelzen.

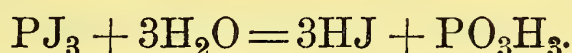
In chemischer Beziehung gleicht der Bromwasserstoff dem Chlorwasserstoffe, doch ist er weniger beständig und erleidet schon bei 800^0 theilweise Zersetzung.

3. Jodwasserstoff.

HJ = 127,86.

Die Affinität des Jods zum Wasserstoff ist sehr gering. Die beiden Elemente vereinigen sich bei erhöhter Temperatur, zwischen 400 und 500^0, nur unvollständig miteinander, da bei dieser Temperatur der Jodwasserstoff zum Theil wieder in seine Elemente zerfällt (s. u.). Vollständiger gelingt die Vereinigung, wenn Wasserstoff und Joddampf gemeinschaftlich über erhitzten Platinschwamm geleitet werden. Jodwasserstoff kann nicht durch Einwirkung von Schwefelsäure auf Jodmetalle dargestellt werden, da er durch die Schwefelsäure noch leichter zersetzt wird, wie Bromwasser-

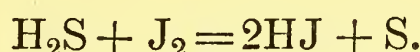
stoff. Man gewinnt ihn aber, ähnlich wie diesen, durch Einwirkung von Jodphosphor auf Wasser:



$$PJ_3 + 3H_2O = 3HJ + PO_3H_3.$$

Bequemer ist es, zu einem Gemenge von rothem Phosphor (1 Th.) und Wasser (4 Th.) unter Kühlung nach und nach Jod (15 Th.) zu geben und dann vorsichtig zu erwärmen; oder zu Jod (100 Th.), das man mit Wasser (10 Th.) befeuchtet hat, nach und nach, anfangs sehr langsam, einen Brei von rothem Phosphor (5 Th.) mit Wasser (10 Th.) fliessen zu lassen [Lothar Meyer, Berl. Ber. **20** (1887), 3381]. Da der Jodwasserstoff sich leicht in Wasser löst, durch Quecksilber aber zersetzt wird, so kann man ihn nur in der Art aufsammeln, dass man ihn in eine trockene Flasche leitet; in Folge seiner fast fünfmal grösseren Schwere verdrängt er die Luft. Der nach diesen Methoden dargestellte Jodwasserstoff ist stets durch Phosphorverbindungen verunreinigt. Reinen Jodwasserstoff erhält man nur auf die bereits oben erwähnte Weise: durch Leiten von Wasserstoff und Joddampf über erhitzten Platinschwamm. Mit dem hierbei entstehenden Jodwasserstoff sättigt man Wasser; durch Erwärmen der so erhaltenen rauchenden Jodwasserstoffsäure erhält man einen leicht zu regelnden Strom von Jodwasserstoff, der durch Phosphorsäureanhydrid getrocknet werden kann. Vgl. Bodenstein, Zeitschr. f. physik. Chem. **13** (1894), 59.

Eine andere Methode, wässerige Jodwasserstoffsäure zu erhalten, besteht darin, dass man Schwefelwasserstoff in Wasser leitet und fein gepulvertes Jod einträgt, so lange noch Entfärbung stattfindet:



$$H_2S + J_2 = 2HJ + S.$$

Man filtrirt den ausgeschiedenen Schwefel ab und destillirt die Lösung. Trockenes Jod und trockener Schwefelwasserstoff wirken nicht auf einander ein.

Der Jodwasserstoff ist ein farbloses, an feuchter Luft stark rauchendes Gas; seine Gasdichte beträgt 127,8 (O = 32) oder 4,4 (Luft = 1). Unter dem Druck von 4 Atmosphären (bei 0°) verdichtet er sich zu einer Flüssigkeit, die bei —34° siedet*). Er erstarrt bei niederer Temperatur und schmilzt wieder bei —51°. In Wasser ist er sehr leicht löslich; 1 Vol. Wasser löst bei 10° ca. 450 Volume des Gases. Die bei 0° gesättigte Lösung hat das spezif. Gew. 1,99 und raucht stark an der Luft. Erhitzt man die Lösung, so entweicht Jodwasserstoff, die Temperatur steigt und bei 126° destillirt eine Lösung vom spezif. Gew. 1,70, welche 57% Jodwasserstoff enthält und deren Zusammensetzung demnach nahezu der Formel $HJ + 5H_2O$ entspricht.

---

*) Ueber das Verhalten von Chlor-, Brom- und Jodwasserstoff bei niederen Temperaturen, vergl. Estreicher, Zeitschr. f. phys. Chem. **20** (1896), 605.

Jodwasserstoff ist ein ziemlich unbeständiger Körper; sein Zerfall geht bei allen Temperaturen, bei denen er gasförmig ist, vor sich; die Geschwindigkeit des Zerfalls wächst aber sehr schnell mit der Temperatur. Während bei 100° nach 90 Tagen nur ca. 2 Tausendstel des Jodwasserstoffs in Wasserstoff und Jod zerfallen sind, ist bei 518° nach 15 Minuten beinahe ein Viertel davon zersetzt und damit auch für diese Temperatur die Grenze des Zerfalls erreicht (s. oben, und unter Dissoziation des Wassers). Sauerstoff wirkt bei höherer Temperatur unter Bildung von Wasser und Jod auf Jodwasserstoff ein:



$$2HJ + O = H_2O + J_2.$$

Bringt man an die Mündung eines Gefässes, worin sich ein Gemenge von Jodwasserstoffgas und Sauerstoff befindet, eine Flamme, so füllt es sich sogleich mit violetten Joddämpfen. Dieselbe Erscheinung findet statt, wenn man in ein Gefäss mit Jodwasserstoff etwas rauchende Salpetersäure giesst; hierbei oxydirt der Sauerstoff der Salpetersäure den Wasserstoff und macht das Jod frei; die Salpetersäure geht dabei in sauerstoffärmere Verbindungen über. Aehnlich verhält sich Jodwasserstoff gegen viele sauerstoffreiche Körper; er entzieht ihnen Sauerstoff, er wirkt reduzirend. So auch auf die konz. Schwefelsäure, wenn man versucht, damit aus Jodid Jodwasserstoff in Freiheit zu setzen (s. o.). Die wässerige Jodwasserstoffsäure wird durch den Sauerstoff der Luft schon bei mittlerer Temperatur und auch durch das Licht allmählich zersetzt. Die farblose Lösung färbt sich braun unter Ausscheidung von Jod, das anfangs gelöst bleibt, später aber sich in schönen Krystallen ausscheidet.

Durch Silber und Quecksilber wird Jodwasserstoff schon bei mittlerer Temperatur zu Metalljodid und Wasserstoff zersetzt:

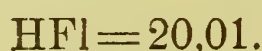


$$2HJ + 2Ag = 2AgJ + H_2.$$

Chlor und Brom scheiden aus ihm Jod ab (s. S. 48).

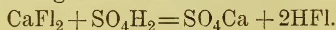
Jodwasserstoff dient in den Laboratorien als starkes Reduktionsmittel.

4. Fluorwasserstoff.



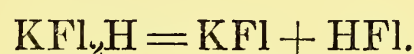
$$HFl = 20,01.$$

Fluorwasserstoff wird entsprechend wie Chlorwasserstoff durch Zersetzung von Fluormetallen mit Schwefelsäure gewonnen. Fein gepulvertes Fluorcalcium (Flussspath) wird mit konz. Schwefelsäure übergossen und gelinde erwärmt.



$$\underset{\text{Fluorcalcium}}{CaFl_2} + SO_4H_2 = \underset{\text{Calciumsulfat}}{SO_4Ca} + 2HFl.$$

Der Versuch wird, da der Fluorwasserstoff Glas und die meisten Metalle angreift, in Blei- oder Platingefässen ausgeführt. Das entweichende Fluorwasserstoffgas wird in Wasser aufgefangen. Zur Darstellung völlig wasserfreien Fluorwasserstoffs erhitzt man Fluorwasserstofffluorkalium, das nach folgender Gleichung zersetzt wird:



$$KFl_2H = KFl + HFl.$$

Der wasserfreie Fluorwasserstoff ist eine farblose, leicht bewegliche Flüssigkeit, die an der Luft stark raucht und begierig Feuchtigkeit anzieht; sie siedet bei $+19{,}4^0$ C. und hat das spezifische Gewicht 0,98 bei 12^0. Um das Gas wieder zu verflüssigen, muss man es bis auf -20^0 abkühlen. Bei $-102{,}5^0$ wird Fluorwasserstoff fest; bei $-92{,}5^0$ schmilzt er wieder.

Die Gasdichte des Fluorwasserstoffs beträgt bei 100^0 20,01 (Sauerstoff = 32), entsprechend der Molekularformel HFl. Bei 30^0 aber ist sie doppelt so gross und beträgt 40; es folgt hieraus, dass die Gasmoleküle bei dieser Temperatur der Formel H_2Fl_2 entsprechen, also aus 2 chemischen Molekülen HFl bestehen (vgl. Arsenoxyd).

Die konzentrirte wässerige Lösung raucht stark an der Luft. Beim Erhitzen entweicht aus ihr Fluorwasserstoff; die Siedetemperatur steigt beständig, bis bei 120^0 dauernd eine Lösung überdestillirt, deren spezifisches Gewicht = 1,15 und deren Fluorwasserstoff-Gehalt 35,3 im Hundert beträgt. Die Dämpfe, wie auch die Lösung wirken giftig und äusserst ätzend; sie erzeugen auf der Haut schmerzhafte Wunden.

Die Fluorwasserstoffsäure (auch **Flusssäure** genannt) löst die Metalle mit Ausnahme von Blei, Gold und Platin zu Fluormetallen. Sie zerlegt alle Oxyde, selbst die Anhydride der Borsäure und Kieselsäure, die sie unter Bildung von Fluorbor und Fluorsilicium auflöst. Glas, eine Kieselsäureverbindung, wird ebenfalls angegriffen; daher dient die Flusssäure zum Aetzen desselben (vergl. Siliciumfluorid). Zur Ausführung der Aetzung bedeckt man das Glas mit einer dünnen Schicht Wachs oder Paraffin, in die man die Zeichnung einritzt, und setzt es der Einwirkung von gasförmiger oder flüssiger Flusssäure aus. Die freien Stellen des Glases erscheinen dann geätzt; gasförmige Flusssäure giebt hierbei eine matte Aetzung, flüssige dagegen eine glatte, durchsichtige.

Zum Aufbewahren der wässerigen Flusssäure dienen Gefässe von Blei, Platin oder Kautschuk, die durch sie nicht angegriffen werden.

Die Verbindungen der Halogene mit Wasserstoff gleichen einander, wie aus dem Vorhergehenden ersichtlich, in vielen Be-

ziehungen. Bei mittlerer Temperatur bilden sie stechend riechende, an der Luft rauchende Gase, die ziemlich leicht verflüssigt werden können. Ihr Rauchen an feuchter Luft beruht darauf, dass sie durch den Wasserdampf derselben gelöst werden und die so entstandenen Lösungen sich in Form sehr feiner Tropfen als Nebel niederschlagen. In Wasser leicht löslich, werden sie aus den gesättigten Lösungen durch Erhitzen nur theilweise ausgetrieben; es destilliren schliesslich Lösungen von bestimmtem Gehalte über, die aber nicht als einheitliche chemische Verbindungen der Halogenwasserstoffe mit Wasser betrachtet werden können, da sich ihre Zusammensetzung je nach dem Drucke, worunter das Sieden erfolgt, ändert (Roscoe).

Als Säuren neutralisiren sie die Basen und bilden mit ihnen die Haloïdsalze, die auch durch unmittelbare Vereinigung der Halogene mit Metallen entstehen.

Die Gasdichten der Halogenwasserstoffe zeigen ähnliche Unterschiede, wie die Gasdichten der Halogene (S. 50):

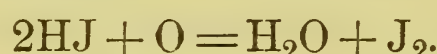
	HFl	HCl	HBr	HJ
Gasdichten	20,01	36,46	80,97	127,86.

Dieser Abstufung entsprechen auch die Unterschiede im chemischen Verhalten. Der Fluorwasserstoff ist am beständigsten und wirkt am kraftvollsten; mit Wasserstoff vereinigt sich das Fluor schon im Dunkeln, das Chlor im chemisch wirksamen Lichte, das Brom und Jod erst bei höheren Temperaturen (s. S. 57 u. 58). Andrerseits zerfällt Jodwasserstoff bei Erhöhung der Temperatur schon viel früher (s. S. 60) wie Bromwasserstoff, der sich erst bei 800° zersetzt, während Chlorwasserstoff sogar bis 1500° unverändert bleibt. Dem entsprechend wirkt Fluor sehr lebhaft, Chlor ziemlich leicht auf Wasser ein, indem Sauerstoff abgeschieden wird:



$$H_2O + Cl_2 = 2HCl + O.$$

Das Jod wirkt auf Wasser nicht ein; im Gegentheil, seine Wasserstoffverbindung wird durch Sauerstoff sehr leicht unter Bildung von Jod und Wasser zersetzt:



$$2HJ + O = H_2O + J_2.$$

Das Brom steht seinem Verhalten nach zwischen Chlor und Jod; während in einer verdünnten wässerigen Lösung von Brom Bromwasserstoff und Sauerstoff entstehen, wird der Bromwasserstoff in konzentrirter Lösung durch Sauerstoff theilweise in Wasser und freies Brom zerlegt.

Aus allem Angeführten ergiebt sich, dass das Fluor die grösste Affinität zum Wasserstoff besitzt; ihm folgt das Chlor, dann das Brom und zuletzt, als am wenigsten kraftvolles Element, das

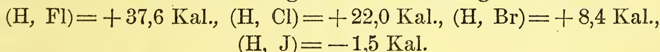
Jod (v. S. 50). Fluor nimmt den drei anderen Halogenen gegenüber insofern eine Ausnahmestellung ein, als seine Wasserstoffverbindung schon bei gewöhnlicher Temperatur flüssig sein kann und viele seiner Metallverbindungen eine entgegengesetzte Löslichkeit zeigen, wie die entsprechenden Chlor-, Brom- und Jodmetalle. Wir werden darauf später zurückkommen.

Thermochemisches Verhalten der Halogene.

Wichtige Aufschlüsse über das chemische Verhalten der Halogene zu Wasserstoff, wie überhaupt der chemischen Elemente und Verbindungen zu einander, ergeben sich aus den Wärmemengen, die bei den chemischen Reaktionen entwickelt oder verschluckt werden. Man bezeichnet diese Wärmeänderungen auch als positive oder negative Wärmetönung (s. S. 18).

Die Wärmemengen misst man nach Wärmeeinheiten oder Kalorien. Man nimmt als Einheit entweder die Wärmemenge, die erforderlich ist, um 1 Gramm Wasser von 15^0 um 1^0 (am Luftthermometer gemessen) zu erwärmen (kleine Kalorie) oder die tausend mal so grosse, also die Wärmemenge, wodurch 1 Kilogramm Wasser von 15^0 auf 16^0 erwärmt wird (grosse Kalorie). Wir werden in der Folge, der Kürze halber, stets mit grossen Kalorien rechnen. Näheres hierüber bei Nernst, Theoretische Chemie, 2. Aufl. (1898) 10.

Um leicht vergleichbare Zahlen zu erhalten, bezieht man die Wärmemengen auf die Atom- oder Molekulargewichte in Grammen; man giebt also an, dass bei der Vereinigung von 19 g Fluor (Fl = 19) mit 1,01 g Wasserstoff (H = 1,01) zu 20,01 g Flusssäure (HFl = 20,01) 37,6 Kal., bei der Bildung von 36,46 g Chlorwasserstoff (HCl = 36,46) aus den Elementen 22,0 Kal. frei werden. 79,96 g Brom (Br = 79,96) vereinigen sich mit 1,01 g Wasserstoff zu Bromwasserstoff unter Entwicklung von 8,4 Kal., während zur Bildung von 127,86 g Jodwasserstoff aus festem Jod und Wasserstoff 6,0 Kal., aus gasförmigem Jod und Wasserstoff 1,5 Kal. (4,5 Kal. sind nöthig, um die angegebene Menge festen Jods in Dampf zu verwandeln) verschluckt werden. Anschaulich drückt man das nach dem Vorgange von J. Thomsen durch folgende Bezeichnungsweise aus:

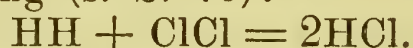


(H, Fl) = + 37,6 Kal., (H, Cl) = + 22,0 Kal., (H, Br) = + 8,4 Kal.,
(H, J) = — 1,5 Kal.

Die drei zuerst genannten Reaktionen, wobei Wärme entbunden wird, sind exothermische; die unter Wärmeaufnahme verlaufende Vereinigung von Wasserstoff und Jod stellt eine endothermische Reaktion dar (s. S. 18). Durch die Berücksichtigung der thermischen Verhältnisse erfahren wir, dass Fluor-, Chlor- und Bromwasserstoff weniger Energie enthalten, als die Gasgemische,

woraus sie entstanden sind, dass dagegen der Energiegehalt von Jodwasserstoff grösser ist, wie der einer entsprechenden Menge von Wasserstoff und Jod.

Die bei einem chemischen Vorgange entwickelte oder aufgenommene Wärme darf nicht als ein Maass der dabei in Betracht kommenden Affinitäten aufgefasst werden. Da die Elemente — mit wenigen Ausnahmen: siehe Argon, Helium, Quecksilber und Kadmium — nicht aus freien Atomen, sondern aus Verbindungen solcher, aus Molekülen, bestehen, so müssen diese bei jeder chemischen Reaktion zuerst in die Atome gespalten werden. Dies erfordert eine gewisse Arbeitsmenge, Energiezufuhr. Die Vereinigung von Chlor mit Wasserstoff erfolgt, wie wir später besprechen werden, nach der Gleichung (s. S. 76):

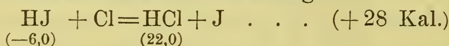


$$HH + ClCl = 2HCl.$$

Die hierbei entwickelte Wärme von 2×22,0 = 44,0 Kal. ist die algebraische Summe folgender uns unbekannten Wärmetönungen: 1) —x Kal., erfordert zur Trennung des Wasserstoffmoleküls in die freien Atome; 2) —y Kal., die zur Spaltung des Chlormoleküls verbraucht werden; 3) +z Kal., bei der Bildung von Chlorwasserstoff aus den freien Chlor- und Wasserstoffatomen entwickelt; demnach $z - x - y = 44,0$, d. h. die beobachtete Wärmetönung setzt sich aus drei unbekannten Grössen zusammen. Es ist sehr wahrscheinlich, dass die Vereinigung der freien Atome stets von Wärmeentwicklung begleitet und dass die Wärmeabsorption, die wir bei manchen chemischen Vorgängen beobachten, auf Rechnung der erwähnten Spaltungen zu setzen ist; bei der Bildung von Jodwasserstoff z. B. ist wahrscheinlich die Summe von — x und — y grösser wie z.

Je grösser die Wärmeentwicklung bei einer Reaktion, um so leichter und lebhafter findet sie statt, um so beständiger sind im Allgemeinen die Verbindungen, zu denen sie führt (vergl. S. 62, Verhalten der Halogenwasserstoffe). Wir müssen die lebhaft verlaufenden, von beträchtlicher Wärmeentwicklung begleiteten Reaktionen als Uebergänge von Systemen aus einem vergleichsweise labilen Zustand in einen stabileren betrachten. Das Entgegengesetzte ist der Fall, wenn der chemische Vorgang nur bei Zufuhr von Energie sich abspielt; die alsdann entstehende Verbindung geht leicht in das ursprüngliche, beständigere System zurück. In diesem Sinne hat auch der Satz von der grössten Wärmeentwicklung Gültigkeit (vgl. S. 20).

Hiernach erklärt sich aus der Bildungswärme der Halogenwasserstoffe, dass Jod durch die drei übrigen Halogene, Brom durch Chlor und Fluor, Chlor durch Fluor aus den Verbindungen mit Wasserstoff und mit Metallen leicht ausgetrieben wird — entsprechend den thermischen Gleichungen:



$$\underset{(-6,0)}{HJ} + Cl = \underset{(22,0)}{HCl} + J \quad . \ . \ . \quad (+28 \text{ Kal.})$$



$$\underset{(8,4)}{HBr} + Cl = \underset{(22,0)}{HCl} + Br \quad . \ . \ . \quad (+13,6 \text{ Kal.})$$

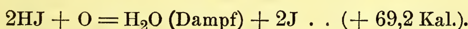


$$\underset{(22,0)}{HCl} + Fl = \underset{(37,6)}{HFl} + Cl \quad . \ . \ . \quad (+15,6 \text{ Kal.})$$

Man erhält das thermochemische Zeichen der Reaktion, wenn man von der Bildungswärme der entstehenden Verbindungen die Bildungswärme der auf einander einwirkenden Körper abzieht.

Die Reaktionen verlaufen keineswegs vollständig in dem angegebenen Sinne; sie sind — wie jede andere — durch genau entgegengesetzte begrenzt. Bei Einwirkung von Brom auf Salzsäure findet, wenn auch nur in sehr geringem Maasse, Umsetzung nach der Gleichung $Br + HCl = HBr + Cl$ statt, und wir müssen desshalb annehmen, dass nach dieser Gleichung auch bei der Einwirkung von Chlor auf Bromwasserstoffsäure ein Theil des freigewordenen Broms mit dem entstandenen Chlorwasserstoff sich umsetzt: die Reaktion kehrt sich um, wird rückläufig. Bis zu welchem Betrage dies geschieht, welcher Vertheilungszustand durch die beiden gleichzeitig, aber entgegengesetzt verlaufenden Reaktionen erreicht wird, hängt von der Natur der einwirkenden Körper, von dem Verhältniss ihrer Mengen in der Volumeinheit, von Temperatur, Zeit, Druck ab; schliesslich stellt sich ein Gleichgewichtszustand ein. Die rückläufige Reaktion vollzieht sich sehr oft so langsam und erreicht desshalb einen so geringen Betrag, dass es den Anschein gewinnen kann, als spiele sie sich überhaupt gar nicht ab.

Hieraus geht hervor, dass Berthelot's Satz von der grössten Wärmeentwicklung nicht allgemein gültig ist, wenn er auch sehr oft die Richtung angiebt, in welcher eine Umsetzung besonders leicht und vollständig stattfindet. Hierfür spricht z. B. die verschiedene Zersetzbarkeit der gasförmigen Halogenwasserstoffe durch Sauerstoff unter Berücksichtigung der Bildungswärme des Wassers. Für Wasserdampf beträgt diese 57,2 Kal., für flüssiges Wasser 68,3 Kal. Für die Vereinigung von 1 g Wasserstoff mit 8 g Sauerstoff ergiebt sich hieraus eine Bildungswärme von $\frac{57,2}{2} = 28,6$ Kal., die grösser als die von Chlor-, Brom- oder Jodwasserstoff, kleiner als die von Fluorwasserstoff ist. Demnach sollte Sauerstoff das Chlor, Brom und Jod, aber nicht das Fluor aus den betreffenden Verbindungen mit Wasserstoff verdrängen, und zwar um so leichter, je grösser der Unterschied der Bildungswärme ist. In der That sahen wir (S. 60), dass aus einem Gemenge von Jodwasserstoffgas mit Sauerstoff beim Berühren mit einer Flamme oder mit einem glühenden Körper alles Jod in Dampfform abgeschieden wird, gemäss der thermo-chemischen Gleichung:



$$2HJ + O = H_2O \text{ (Dampf)} + 2J \; . \; . \; (+ 69,2 \text{ Kal.}).$$

Ebenso wird aus Bromwasserstoffgas durch Sauerstoff, bei einer Temperatur von etwa 500° (bei welcher weder Bromwasserstoff noch Wasser eine Dissoziation erleiden), alles Brom (unter Bildung von Wasserdampf) ausgeschieden. Dagegen wird Chlorwasserstoff durch Sauerstoff selbst bei hoher Temperatur nur theilweise zerlegt.

Auch verbindet sich dementsprechend in einem Gemenge von Chlor, Wasserstoff und Sauerstoff der Wasserstoff zuerst mit Chlor und erst dann, sofern noch freier übrig bleibt, mit Sauerstoff, obgleich die Bildungswärme des Wassers $(H_2, O) = 57,2$ Kal., grösser ist als die des Chlorwasserstoffs $(Cl_2, H_2) = 44,0$ Kal.

Für ein näheres Studium thermochemischer Verhältnisse seien H. Jahn's „Grundsätze der Thermochemie" (2. Aufl., Wien 1892), ferner

die schon erwähnten Werke von Ostwald und von Nernst (s. S. 41 u. 63) empfohlen.

Verbindungen der Halogene unter einander.

Die Halogene vereinigen sich unter einander zu chemischen Verbindungen, die jedoch, wie die meisten zwischen chemisch ähnlichen Elementen, wenig beständig sind.

Durch Ueberleiten von Chlor über trockenes Jod erhält man bei überschüssigem Jod Einfach-Chlorjod, bei überschüssigem Chlor dagegen Dreifach-Chlorjod.

Das **Einfach-Chlorjod** JCl bildet eine rothe krystallinische Masse; es schmilzt bei 24,7^0 und destillirt etwas über 100^0. Von Wasser wird es leicht zersetzt, unter Bildung von Jodsäure, Jod und Chlorwasserstoff. Wenn geschmolzenes Chlorjod bei niederer Temperatur (—10^0) langsam erstarrt, bildet sich eine schon bei 14^0 schmelzende Modifikation, die aber sehr leicht und unter Wärmeentwicklung in die höher schmelzende übergeht.

Das **Dreifach-Chlorjod** JCl_3 entsteht auch beim Vermischen von Jodsäure mit starker Chlorwasserstoffsäure und durch Einwirkung von Fünffach-Chlorphosphor auf Jodsäureanhydrid. Es krystallisirt in langen gelben Nadeln und erleidet beim Erhitzen eine Zersetzung in Einfach-Chlorjod und Chlor, die bei gewöhnlichem Drucke schon bei 25^0 beginnt. In wenig Wasser löst es sich fast unverändert; durch grössere Mengen wird es theilweise, unter Bildung von Jodsäure und Chlorwasserstoff, zersetzt.

Das **Einfach-Bromjod** JBr, durch unmittelbare Vereinigung beider Elemente erhalten, bildet jodähnliche Krystalle, die gegen 36^0 schmelzen.

Das **Fünffach-Fluorjod** JFl_5 entsteht durch Einwirkung von Jod auf Fluorsilber und bildet eine farblose, stark rauchende Flüssigkeit.

Die Gewichtsverhältnisse bei der Vereinigung der Elemente. Stoechiometrische Grundgesetze. Die atomistische Hypothese. Wahl der Atomgewichte.

Wir haben im Vorhergehenden zur Darstellung jedes Halogenwasserstoffs mehrere, von einander ganz unabhängige Methoden kennen gelernt. Welche davon wir aber auch zur Bereitung eines Halogenwasserstoffs wählen mögen, wir werden in ihm immer, wenn wir ihn sorgsam reinigen und dann der chemischen Analyse unterwerfen, das Halogen und den Wasserstoff in einem bestimmten, unveränderlichen Gewichtsverhältnisse antreffen. Die prozentische Zusammensetzung der reinen Halogenwasserstoffe wird unter allen Umständen die folgende sein:

H	5,05	H	2,77	H	1,25	H	0,79
Fl	94,95	Cl	97,23	Br	98,75	J	99,21
HFl	100,00	HCl	100,00	HBr	100,00	HJ	100,00

Wir stehen hier einer Gesetzmässigkeit gegenüber, die *alle* chemischen Verbindungen beherrscht. Denn nicht allein in den Halogenwasserstoffen, sondern ausnahmslos *in jeder chemischen Verbindung finden sich die Bestandtheile erfahrungsgemäss in einem bestimmten unveränderlichen Gewichtsverhältnisse.* Für die betreffende Verbindung ist dieses Gewichtsverhältniss ein ungemein wichtiges Kennzeichen; wenn wir dasselbe gestört finden, so können wir daraus mit Sicherheit schliessen, dass sie in diesem Falle nicht in reinem Zustande, sondern mit irgend welchem anderen Stoffe gemengt vorliegt. Dieses durch Versuche ermittelte, also auf Thatsachen beruhende Ergebniss bezeichnet man als *Gesetz der festen Verhältnisse* oder *konstanten Proportionen.* Seitdem es von dem französischen Chemiker *Louis Proust* gegen die Einwürfe seines Landsmannes, des grossen Theoretikers *Claude Louis Berthollet* in einem von 1799—1807 sich hinziehenden, denkwürdigen Streite siegreich vertheidigt worden ist, hat man keine Thatsache beobachtet, die ihm widerspräche.

Für unsere weiteren Betrachtungen wird es zweckmässig sein, aus den oben angeführten Zahlen für die prozentische Zusammensetzung der Halogenwasserstoffe *die* Mengen der Halogene zu berechnen, die sich mit *einer bestimmten* Gewichtsmenge Wasserstoff, dem diesen vier Verbindungen gemeinsamen Bestandtheile, verbinden. Wir wählen aus Gründen, die noch besprochen werden sollen, nicht mehr den Wasserstoff als Einheit, wie das bis jetzt lange Zeit hindurch üblich war, wir wollen vielmehr in diesem Falle die Gewichtsmengen der Elemente miteinander vergleichen, die sich mit 1,01 Gewichtstheilen Wasserstoff zu verbinden vermögen. Wir gelangen dadurch zu folgenden Verhältnisszahlen:

H	1,01	H	1,01	H	1,01	H	1,01
Fl	19	Cl	35,45	Br	79,96	J	126,85
HFl	20,01	HCl	36,46	HBr	80,97	HJ	127,86

Durch diese einfache Umrechnung gewinnen wir einen viel klareren Einblick in die Gewichtsverhältnisse, wonach sich die Halogene mit Wasserstoff verbinden. Jetzt sehen wir, dass 19 Theile Fluor, 35,45 Theile Chlor, 79,96 Theile Brom, 126,85 Theile Jod durch ihre Fähigkeit, sich mit 1,01 Theilen Wasserstoff zu verbinden, einander gleichwerthig — *aequivalent* — sind. Aber diese Zahlenverhältnisse gelten nicht nur für die Verbindungen der Halogene mit Wasserstoff. Wir finden sie bei den Verbindungen der Halogene unter einander, bei ihren Verbindungen mit anderen

Elementen wieder. Im Einfach-Chlorjod sind Chlor und Jod in dem Gewichtsverhältnisse 35,45 : 126,85, im Einfach-Bromjod Brom und Jod in dem Verhältnisse 79,96 : 126,85 enthalten. Wenn wir je 10 Gramm Natrium in Fluor-, Chlor-, Brom- und Jodnatrium verwandeln, so stehen die Mengen der Halogene, die wir dazu gebrauchen, wiederum in dem Verhältnisse von 19 : 35,45 : 79,96 : 126,85. Dasselbe finden wir, im Falle wir an Stelle von Natrium Kalium, Calcium, Magnesium, Zink, Silber u. s. w. verwenden. 19 Theile Fluor verbinden sich mit 23,05 Theilen Natrium, 39,15 Theilen Kalium, 32,7 Theilen Zink, 31,8 Theilen Kupfer und 100,15 Theilen Quecksilber — mit den nämlichen Gewichtsmengen dieser Metalle verbinden sich aber auch 35,45 Theile Chlor, 79,96 Theile Brom und 126,85 Theile Jod.

Nehmen wir noch ein anderes Beispiel. Bringt man in die Lösung eines Quecksilberoxydsalzes Kupfer, so löst sich das Kupfer auf, während das Quecksilber sich ausscheidet, und zwar verdrängen 31,8 Theile Kupfer 100,15 Theile Quecksilber. Bringt man in die Lösung des so erhaltenen Kupfersalzes Zink, so löst sich wiederum das Zink auf unter Ausscheidung von Kupfer, und zwar scheiden 32,7 Th. Zink 31,8 Th. Kupfer aus. Das Zink verdrängt ferner aus den Säuren Wasserstoff: aus allen werden durch 32,7 Theile Zink 1,01 Theile Wasserstoff ausgeschieden.

Wir finden also alle diese Körper und ebenso die Reaktionen zwischen ihnen durch ein Netz ganz bestimmter Gewichtsverhältnisse mit einander verknüpft. 1,01 Theile Wasserstoff verbinden sich mit 35,45 Theilen Chlor; diese Menge Chlor mit 23,05 Theilen Natrium, 31,8 Theilen Kupfer, 32,7 Theilen Zink; 32,7 Theile Zink schlagen 31,8 Theile Kupfer, 100,15 Theile Quecksilber aus ihren Lösungen nieder; 31,8 Theile Kupfer, 100,15 Theile Quecksilber vermögen sich grade mit den Theilen Fluor, Brom, Jod zu vereinigen, die sich, wie 35,45 Theile Chlor, mit 23,05 Theilen Natrium oder 1,01 Theilen Wasserstoff verbinden können u. s. w. Auf diese Weise erhalten wir, von 1,01 Gewichtstheilen Wasserstoff ausgehend, für jedes Element eine Zahl, die wir als sein *Verbindungsgewicht* bezeichnen wollen. Wir werden sehen, dass allen diesen Zahlenverhältnissen das zu 16 angenommene Atomgewicht des Sauerstoffs zu Grunde liegt. Das bis jetzt Erörterte können wir in folgender Weise zusammenfassen: *Die Elemente verbinden sich untereinander im Verhältniss ihrer Verbindungsgewichte.*

Eine Reihe wichtiger Thatsachen zwingt uns aber, diesem Gesetze eine erweiterte Fassung zu geben. Es kommt sehr häufig

vor, dass zwei chemische Elemente sich nicht nur in einem Gewichtsverhältnisse, wie die Halogene mit dem Wasserstoff, sondern in mehreren Gewichtsverhältnissen mit einander vereinigen. Wir haben zwei Verbindungen kennen gelernt, die aus Jod und Chlor bestehen: das sog. Einfach-Chlorjod und das Dreifach-Chlorjod. Die erste Verbindung enthält auf 126,85 Gewichtstheile Jod stets 35,45 Gewichtstheile Chlor; die andere auf 126,85 Th. Jod 106,35 = 3×35,45 Theile Chlor. Es sind zwei Verbindungen von Wasserstoff mit Sauerstoff bekannt: das Wasser und das Wasserstoffsuperoxyd. Im Wasser finden wir stets auf 1,01 Gewichtstheil Wasserstoff 8,00 Gewichtstheile Sauerstoff, im Wasserstoffsuperoxyd dagegen auf 1,01 Theile Wasserstoff 16,00 = 2×8,00 Theile Sauerstoff. 35,45 Theile Chlor vereinigen sich nicht nur mit 31,8 Theilen Kupfer und 100,15 Theilen Quecksilber, sondern auch mit 63,6 Theilen Kupfer und 200,3 Theilen Quecksilber. Der Sauerstoff bildet mit dem Stickstoff fünf verschiedene Verbindungen nach folgenden Gewichtsverhältnissen, wobei das Verbindungsgewicht des Sauerstoffs 8 (s. o.) als Maass zu Grunde gelegt ist:

	Stickstoff	Sauerstoff	
Stickstoffoxydul	14,04 Th.	8,00 Th.	
Stickstoffoxyd	14,04 „	16,00 „	= 2×8,00.
Salpetrigsäure-Anhydrid	14,04 „	24,00 „	= 3×8,00.
Stickstoffdioxyd	14,04 „	32,00 „	= 4×8,00.
Salpetersäure-Anhydrid	14,04 „	40,00 „	= 5×8,00.

Schon Proust hatte beobachtet, dass sich je zwei Elemente unter einander in verschiedenen Gewichtsverhältnissen verbinden können, und dass hierbei die Zusammensetzung sich sprungweise ändert. Das zu Grunde liegende Gesetz wurde aber erst von John Dalton (wohl auf Grund atomistischer Betrachtungen) erkannt und ausgesprochen, und dann durch die Arbeiten von J. J. Berzelius wissenschaftlich sichergestellt. Es ist das Gesetz der multiplen Proportionen: Verbinden sich zwei Elemente in mehreren Verhältnissen, so stehen die mit gleichgrossen Gewichtsmengen des einen Elements verbundenen Gewichtsmengen des anderen unter sich in einfachen rationalen Verhältnissen. Wir können nun das oben erwähnte Gesetz über die Verbindungsgewichte derart erweitern, dass es zugleich das Gesetz der konstanten und das der multiplen Proportionen mit umfasst. Es lautet alsdann: Die Elemente verbinden sich nur im Verhältnisse ihrer Verbindungsgewichte oder einfacher rationaler Vielfacher derselben. Die zusammengesetzten Körper enthalten

demnach ihre Bestandtheile entweder im Verhältnisse von deren Verbindungsgewichten oder von einfachen rationalen Vielfachen dieser Verbindungsgewichte — eine sich ganz von selbst ergebende analytische Fassung des Gesetzes.

Die Grundzüge der Lehre von den Verbindungsgewichten lassen sich bereits aus den Untersuchungen der deutschen Chemiker Karl Friedrich Wenzel und Jeremias Benjamin Richter über die Neutralisation von Basen und Säuren und über die wechselseitige Umsetzung von Salzen herauslesen. Nach Richter's Vorgang bezeichnet man noch jetzt diesen Theil unserer Wissenschaft als Stoechiometrie (*τὰ στοιχεῖα*, die Bestandtheile; *μέτρον*, Maass) und die soeben besprochenen Gesetze als stoechiometrische. Aber auch hier war es Berzelius, der von 1808 an durch viele hunderte genauer Analysen erst die einwandfreie thatsächliche Grundlage für diese Lehre schuf.

[Wenzel: Die Lehre von der Verwandtschaft, Dresden 1777; Richter: Ueber die neueren Gegenstände der Chemie; besonders im 7., 8. und 9. Stück, 1796—1798; vergl. hierzu besonders: Berzelius' Lehrbuch der Chemie, 5. Aufl., Bd. III, 1147; ferner Berzelius, Versuch, die bestimmten und einfachen Verhältnisse aufzufinden u. s. f. in Ostwald's: Klassiker der exakten Wissenschaften, Nr. 35].

Bis jetzt haben unsere Erörterungen voraussetzungslos dem gegolten, was durch Experiment und Analyse thatsächlich gefunden wird und wir haben dafür den rechnerischen Ausdruck in den Gesetzen von den chemischen Proportionen erhalten. Nun erst setzt die Spekulation ein. Zur Erklärung dieser merkwürdigen gesetzmässigen Verhältnisse benutzt John Dalton die atomistische Hypothese — „einer der grössten Schritte, den die Chemie zu ihrer Vervollkommnung gemacht hat“ (Berzelius). Wie bereits in der Einleitung erwähnt worden ist (vgl. S. 12), nimmt Dalton an, dass sich die elementaren Atome vorzugsweise eines mit einem verbinden; und so oft wir nur eine einzige Verbindung zwischen zwei Elementen kennen, betrachtet er sie als aus je einem Atome eines jeden zusammengesetzt. Giebt es mehrere, so betrachtet er die erste zusammengesetzt aus A + B, die zweite aus A + 2B, die dritte aus 2A + B, die vierte aus A + 3B [Neues System der chemischen Philosophie, Bd. 1 (1808).] Durch diese Annahme finden die Thatsachen, die in den stoechiometrischen Gesetzen ausgedrückt sind, eine überraschend einfache Erklärung. Wenn Chlorwasserstoff stets auf 1 Atom Wasserstoff 1 Atom Chlor enthält, so muss auch seine Zusammensetzung stets die nämliche sein: Gesetz der konstanten Proportionen. Verbinden sich je 1 Atom Wasserstoff, Natrium, Kalium, Silber u. s. w. mit je 1 Atome Fluor, Chlor, Brom, Jod zu

dem entsprechenden Fluorid, Chlorid, Bromid, Jodid, so müssen in allen diesen Verbindungen Fluor, Chlor, Brom, Jod in sich gleichbleibenden Verbindungsverhältnissen auftreten, d. h. die Mengen Fluor, Chlor, Brom, Jod, die sich mit einer bestimmten Menge eines der anderen Elemente vereinigen, müssen unter einander stets im Verhältnisse der Atomgewichte stehen: Gesetz der Verbindungsgewichte. Verbindet sich Jod einmal mit 1 Atom, ein anderes Mal mit 3 Atomen Chlor, so werden die Mengen Chlor, wodurch eine gegebene Menge Jod einmal in Monochlorid, das andere Mal in Jodtrichlorid verwandelt wird, in dem Verhältnisse 1 : 3 (Cl : 3Cl) stehen: Gesetz der multiplen Proportionen.

Wenn sich zwei Elemente nur in einem Gewichtsverhältnisse miteinander verbinden, enthält die Verbindung nach der Annahme Dalton's je 1 Atom jedes Elements. Hieraus ergiebt sich sofort die Möglichkeit, das Verhältniss der Atomgewichte dieser Elemente zu bestimmen. In dem Chlorwasserstoffe kommen auf 2,77 Prozente Wasserstoff 97,23 Prozente Chlor. Im Falle die Dalton'sche Voraussetzung, dass er auf 1 Atom Wasserstoff 1 Atom Chlor enthält, zutrifft, gewinnen diese Zahlen eine tiefere Bedeutung; alsdann müssen sich die Atomgewichte der beiden Elemente wie 2,77 : 97,23 verhalten. Derart lassen sich auch die Verhältnisse der Atomgewichte der anderen Elemente bestimmen, und ergeben sich die relativen Atomgewichte, sobald man für irgend ein Element irgend eine Zahl als Atomgewicht festsetzt und auf diese Zahl jene Verhältnisszahlen umrechnet. Als Vergleichselement wird man ein solches wählen, das mit den meisten der anderen Elemente genau analysirbare Verbindungen eingeht; welche Zahl man für sein Atomgewicht annimmt, wird Sache der Zweckmässigkeit und des Uebereinkommens sein. Aus diesen Gründen hat man sich neuerdings für Sauerstoff als Vergleichselement entschieden; für sein Atomgewicht ist die Zahl 16 festgesetzt worden. Unsere relativen Atomgewichte beziehen sich demnach auf O = 16. Vergl. den Bericht der Kommission für die Festsetzung der Atomgewichte (Landolt, Ostwald, Seubert), Berl. Ber. **31** (1898), 2761.

Dalton hatte das spezifisch leichteste Element, Wasserstoff, als Vergleichselement gewählt und dessen Atomgewicht als Einheit angenommen. So naturgemäss diese Wahl auch ist, sie birgt den Nachtheil in sich, dass Wasserstoff mit vergleichsweise wenig Elementen Verbindungen eingeht, die eine genaue Analyse gestatten. Dem zu Folge muss das Verhältniss seines Atomgewichts zu denen der anderen Elemente gewöhnlich unter Vermittlung des Sauerstoffs festgestellt werden. Da aber das Verhältniss von O : H nicht so scharf bestimmt werden kann, wie das von O zu

den Atomgewichten vieler anderer Elemente, so gelangen durch diese Umrechnung Fehler in die Atomgewichte, die nicht in der Natur der Sache begründet sind. Aus diesen Gründen verwarf schon Berzelius, dem wir die ersten genauen Atomgewichtsbestimmungen verdanken, die Dalton'sche Einheit; er wählte mit analytischem Feingefühl Sauerstoff als Vergleichselement und für dessen Atomgewicht die Zahl 100 (O = 100).

In der Mitte dieses Jahrhunderts kehrte man — wohl wesentlich auf Anregung französischer Chemiker, um neue theoretische Ansichten für den ersten Blick von älteren durch Berzelius und seine Schüler vertretenen zu unterscheiden — zu der Dalton'schen Wasserstoffeinheit zurück; sie hat von da an bis in die neueste Zeit fast allgemein Annahme gefunden.

Durch eine Neuberechnung der Atomgewichte, die Lothar Meyer und K. Seubert 1883 auf Grund aller vorliegenden Beobachtungen ausführten, wurde das Atomgewichtsverhältniss O : H = 15,96 : 1 als Wahrscheinlichstes hingestellt. Auch in diesem Lehrbuche, wie in den meisten anderen und von der Mehrzahl der Chemiker ist es bisher als das maassgebende betrachtet worden. Als aber 1895 J. Thomsen und besonders E. Morley in bewundernswerth sorgfältigen Versuchen dieses Verhältniss neu bestimmten und O : H = 15,88 : 1 fanden, liess sich der oben erwähnte Mangel der Dalton'schen Wasserstoff-Einheit besonders empfinden — alle im Verhältniss zu Sauerstoff bestimmten Atomgewichte wurden durch die Aenderung dieses einen Verhältnisses O : H in Mitleidenschaft gezogen. Um für die Zukunft ähnliches zu vermeiden — denn das Verhältniss O : H darf auch jetzt noch nicht als endgültig festgestellt gelten — ist man zu dem Sauerstoff als Vergleichselement zurückgekehrt; und um die neuen Atomgewichte den bisherigen möglichst ähnlich zu lassen, hat man einem vermittelnden Vorschlag von Ostwald zu Folge das Atomgewicht des Sauerstoffs zu 16 festgesetzt. Das Atomgewicht des Wasserstoffs wird alsdann H = 1,008 oder, für die Praxis abgerundet, H = 1,01. Vergl. hierzu geschichtliche Angabe in Zeitschr. f. anorg. Chem. **14** (1897) 250, 256; ferner den oben erwähnten Bericht der Atomgewicht-Kommission.

Die auf die angegebene Art bestimmten relativen Atomgewichte sind natürlich nur dann richtig, wenn unsere Annahme über die Anzahl der mit einander verbundenen Atome der Wirklichkeit entspricht. Das Wasser enthält der chemischen Analyse zufolge im Hundert 11,2 Theile Wasserstoff und 88,8 Theile Sauerstoff; auf 16 Theile Sauerstoff kommen im Wasser demnach 2,02 Theile Wasserstoff. Wenn nun im Wasser 1 Atom Sauerstoff mit 1 Atom Wasserstoff verbunden ist, so ergiebt sich als Atomgewicht des Wasserstoffs 2,02 (das Atomgewicht des Sauerstoffs = 16 gesetzt). Möglicher Weise besteht aber das Wasser aus 2 Atomen Wasserstoff und aus 1 Atom Sauerstoff, oder aus 1 Atom Wasserstoff und 2 Atomen Sauerstoff u. s. w.; im ersten Falle würde das Atomgewicht des Wasserstoffs = 1,01, im zweiten aber = 4,04 sein u. s. w. Die Ergebnisse der Analyse bieten Nichts zur Lösung dieser Zweifel. In dieser Lage befand sich die Frage nach der Grösse der relativen

Atomgewichte vor etwa 50 Jahren. Bei der Feststellung der Atomgewichtsgrössen liess man sich durch verschiedenartige Ueberlegungen leiten, ohne indessen eine feste, allgemein anerkannte Grundlage dafür zu haben. Die Frage konnte nur auf Grund besonderer Anschauungen über den Gaszustand und neuer Thatsachen, die vorwiegend auf dem Gebiete der organischen Chemie liegen, gelöst werden.

Ueber die wirklichen Grössen der Atomgewichte ist nichts Sicheres bekannt; für rein chemische Betrachtung ist dies bis jetzt nicht von Belang.

Allgemeine Eigenschaften der Gase. Die atomistische Molekulartheorie.

Gase, d. h. luftförmige Körper über ihren kritischen Temperaturen besitzen in hervorragendem Grade Eigenschaften, die von der stofflichen Natur, der chemischen Zusammensetzung unabhängig sind. Gegen Aenderungen von Druck und von Temperatur verhält sich ein gegebener Raumtheil, z. B. 1 Liter Wasserstoff in derselben gesetzmässigen Weise, wie sich 1 Liter irgend eines anderen Gases unter den nämlichen Bedingungen verhalten würde; die chemische Zusammensetzung spielt hierbei keine Rolle mehr; sobald ein Körper in den gasförmigen Zustand übergeht, nimmt er die Eigenschaften an, welche durch die Gesetze ausgedrückt werden, die wir jetzt besprechen wollen.

Die Beziehungen zwischen dem Volum eines Gases und dem Drucke, worunter es steht, werden für gleichbleibende Temperaturen durch ein Gesetz ausgedrückt, das nach seinem ersten Entdecker Boyle (1662), manchmal wohl auch nach Mariotte (1679) benannt wird. Es besagt, dass die Volume, die ein Gas unter verschiedenen Drucken einnimmt, sich umgekehrt zu einander verhalten, wie die Drucke. Wenn also der Druck auf das Dreifache wächst, so verringert sich das Volum auf ein Drittel; fällt der Druck auf die Hälfte, so verdoppelt sich das Volum, u. s. w. Bezeichnen wir die Gasvolume mit v, v', die Drucke mit p, p', so findet das Gesetz algebraischen Ausdruck in der Gleichung

$$p : p' = v' : v$$

oder

$$p \cdot v = p' \cdot v' = \text{Konst.}$$

d. h. das Produkt aus Druck und Volum einer gegebenen Gasmasse ist, konstante Temperatur vorausgesetzt, unveränderlich.

Das zweite Gesetz wurde 1802 fast gleichzeitig von Gay-Lussac und von Dalton entdeckt. Es besagt, dass das Volum eines Gases für jeden Grad Celsius, um den seine Temperatur bei gleichbleibendem Drucke zunimmt, um $^1/_{273}$ $= 0{,}003665$ des bei 0^0 eingenommenen Volums wächst. Man bezeichnet diese Zahl, den Ausdehnungskoëffizienten der Gase, gewöhnlich mit dem Buchstaben α. Wenn das Volum v_0 des Gases bei 0^0 gleich 1 war, so ist es bei 1^0 gleich 1,003665, bei 273^0 gleich 2, allgemein bei t^0

$$v_t = v_0 + v_0 \,.\, 0{,}003665 \,.\, t = v_0(1 + \alpha t).$$

Durch Verbindung beider Gesetze gelangen wir zu der wichtigen Gleichung $pv = p_0 v_0 (1 + \alpha t)$, welche die Beziehungen angiebt zwischen dem Volum v, welches ein Gas unter dem Drucke p bei t^0 einnimmt, und dem Volum v_0 bei 0^0 unter dem Drucke p_0. Wir werden auf diese Gleichung noch zurückkommen, wenn das Messen von Gasen und auch die Abweichungen von dem Boyle-Gay-Lussac'schen Gesetze besprochen werden.

Ein drittes Gesetz bezieht sich auf die Volumverhältnisse, wonach sich Gase chemisch mit einander verbinden. Diese Volumverhältnisse sind zuerst von Gay-Lussac, zum Theil in Gemeinschaft mit A. v. Humboldt, untersucht worden. Gay-Lussac fasste das von ihnen Beobachtete in folgender, auch jetzt noch gültiger Weise zusammen: Die Gase vereinigen sich nach einfachen Volumverhältnissen; das Volum eines zusammengesetzten Gases steht in einem einfachen Verhältnisse zu den Volumen seiner Bestandtheile. Für die Vereinigung von Wasserstoff und Halogen zu Halogenwasserstoff hat sich ergeben, dass 1 Vol. Wasserstoff und 1 Vol. Halogen zu 2 Vol. Halogenwasserstoff zusammentreten; die Vereinigung findet demnach in diesem Falle ohne Aenderung des Volums statt; der Halogenwasserstoff nimmt denselben Raum ein, wie vorher seine Bestandtheile: eine für die chemische Atomlehre überaus bedeutungsvolle Thatsache. Aus ihr und der früher erwähnten, wonach sich Wasserstoff und die Halogene im Verhältniss ihrer Verbindungsgewichte mit einander verbinden, folgt, dass das Verhältniss zwischen den Gewichten gleicher Räume dieser Gase, d. h. ihrer Dichten, dasselbe sein muss wie das zwischen den Verbindungsgewichten. Von jedem Halogen kennen wir nur eine Verbindung mit Wasserstoff. Nach Dalton können wir desshalb annehmen, bei ihnen falle Verbindungsgewicht und Atomgewicht zusammen. Alsdann würden bei ihnen die Gasdichten proportional den Atom-

gewichten sein. Und hierdurch wiederum und durch das gleichmässige Verhalten der einfachen sowohl wie der zusammengesetzten Gase, das in den Gasgesetzen seinen Ausdruck findet, werden wir zu der Annahme gedrängt: in gleich grossen Räumen der verschiedenen Gase seien gleich viel Atome bez. kleinste Theilchen enthalten. Diese Annahme machten bereits Dalton und Berzelius, liessen sie aber, da sie zu einer scharfen, durch keine Thatsachen gerechtfertigten Unterscheidung zwischen elementaren und zusammengesetzten Gasen führt, bald wieder fallen. Gleich grosse Volume von Wasserstoff und Chlor verbinden sich ohne Volumänderung zu Chlorwasserstoff; wenn in dem gegebenen Volum Wasserstoff 1000 Atome enthalten wären, fänden sich im gleich grossen Volum Chlor ebenfalls 1000 Atome; bei ihrer Vereinigung würden daraus 1000 Theilchen Chlorwasserstoff entstehen, die, wie der Versuch zeigt, denselben Raum einnehmen, wie Chlor und Wasserstoff zusammen:

$$\underset{1\ \text{Vol.}}{1000\ \text{H}} + \underset{1\ \text{Vol.}}{1000\ \text{Cl}} = \underset{2\ \text{Vol.}}{1000\ \text{HCl}}$$

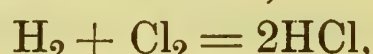
Ein Volum Chlorwasserstoff enthielte demnach nur halb so viele Theilchen wie das gleich grosse Volum der elementaren Gase — ein Schluss, der Allem widerspricht, was über das gleichmässige, von der chemischen Zusammensetzung unabhängige physikalische Verhalten der Gase nach dem Boyle-Gay-Lussac'schen Gesetze bekannt ist.

Zur Lösung dieses Widerspruchs ist die chemische Arbeit fast eines halben Jahrhunderts nöthig gewesen. Vor allem durch die Fortschritte auf dem Gebiete der organischen Chemie wurde man zu der Annahme gedrängt, dass auch die elementaren Stoffe, ebenso wie die zusammengesetzten, nicht aus einem Gefüge freier Atome, sondern aus einem solchen von Atomgruppen, von Molekülen beständen (s. S. 12). Das hatte zwar schon 1811 Avogadro, dann 1814 Ampère und hierauf 1829 Dumas ausgesprochen; aber erst Ende der fünfziger Jahre fand diese Annahme, nachdem sie besonders von dem Pariser Chemiker Gerhardt durch Gründe rein chemischer Natur gestützt worden war, allgemeinere Anerkennung [Gerhardt, Lehrbuch der organ. Chemie, deutsche Ausgabe, 4 (1857), 598, 627 u. f.]. Wir haben demnach zwischen Atom und Molekül (molecula, Massentheilchen) zu unterscheiden. Nicht die freien Atome, sondern die Moleküle sind auch in den Gasen in der Regel die kleinsten für sich bestehenden Theilchen (Ausnahmen werden wir noch kennen lernen; vergl. auch S. 49 über die Dissoziation der Halogene). Es ist offenbar, dass die kleinsten Theilchen eines zusammengesetzten Körpers aus mehreren Atomen bestehen;

ein solches Molekül zerfällt bei weiterer Theilung in ungleichartige Bestandtheile; ein Molekül Chlorwasserstoff in Wasserstoff und Chlor. Aber auch die Elemente bestehen in freiem Zustande in der Regel aus Molekülen und diese aus mehreren, gewöhnlich aus zwei Atomen. Daher muss der früher abgeleitete Satz, wonach in gleich grossen Volumen der elementaren Gase gleich viel Atome enthalten sind (s. S. 75) dahin abgeändert und verallgemeinert werden:

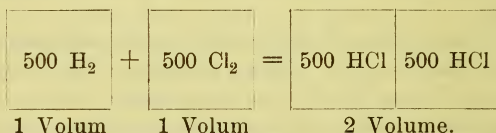
Die Anzahl der Moleküle in der Raumeinheit ist bei allen Gasen gleich — Druck- und Temperaturgleiche vorausgesetzt. Wohl nicht ganz mit Recht bezeichnet man diese Regel sehr oft als die von Avogadro.

Nun verschwindet der Widerspruch zwischen dem aus chemischen und dem aus physikalischen Beobachtungen Gefolgerten. Den Vorgang bei der Vereinigung von Wasserstoff und Chlor müssen wir jetzt folgendermaassen auffassen: 1 Mol. Wasserstoff, das aus mindestens zwei Atomen besteht, wirkt auf ein ebenfalls aus wenigstens 2 Atomen zusammengesetztes Mol. Chlor, wobei 2 Mol. Chlorwasserstoff gebildet werden:

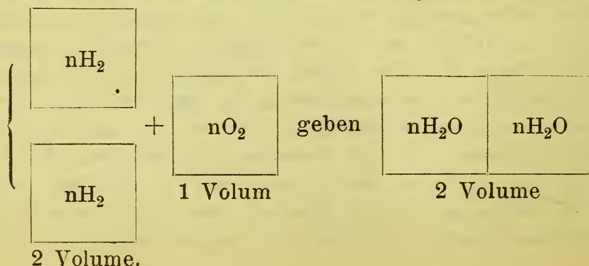


$$H_2 + Cl_2 = 2HCl,$$

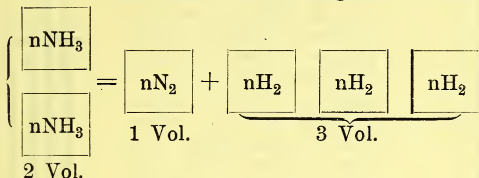
d. h. Chlorwasserstoff enthält in gleich grossem Raum ebenso viel Moleküle wie Wasserstoff oder Chlor. Dies wird aus folgender Darstellung ersichtlich, die sich an das auf Seite 75 gewählte Beispiel anschliesst:



In ähnlicher Weise geben 2 Volume Wasserstoff (2n Moleküle enthaltend) mit 1 Volum Sauerstoff (n Moleküle enthaltend) 2 Volume Wasserdampf — mithin 2n Moleküle Wasser, H_2O. In 2n Molekülen Wasser sind mindestens 2n Atome Sauerstoff enthalten, demnach in n Molekülen Sauerstoff 2n Atome Sauerstoff — oder *ein Sauerstoffmolekül besteht aus* mindestens 2 *Atomen* (vgl. hierzu S. 72 u. S. 81).



Betrachten wir noch ein analytisches Beispiel. 2 Vol. (2n Mol.) Ammoniakgas zerfallen unter dem Einflusse des elektrischen Funkens in 1 Vol. Stickstoff (n Mol.) und 3 Vol. Wasserstoff (je n Mol.). Hieraus ergiebt sich in gleicher Weise wie beim vorigen Beispiele, dass auch das Stickstoffmolekül aus wenigstens 2 Atomen besteht:



Ebenso lässt sich aus Volumverhältnissen auf Grund unserer Regel herleiten, dass das Phosphormolekül aus mindestens 4 Atomen Phosphor (P_4) besteht u. s. w.

Durch viele andere Thatsachen wird die Annahme, dass die Atome eines Elements zu Molekülen mit einander verbunden sind, bestätigt, so z. B. durch das Bestehen der allotropischen Formen der Elemente (vgl. Ozon), durch chemische Umsetzungen (vgl. Wasserstoffsuperoxyd), durch die besondere Wirkung der Elemente im Entstehungsmomente. Wir sahen (S. 46), dass der durch Chlor aus Wasser ausgeschiedene Sauerstoff viel kräftiger wirkt, als der freie Sauerstoff. Aehnlich wirken im *Entstehungsmomente — in statu nascendi* — auch andere Elemente, namentlich der Wasserstoff. Auf Grund der atomistisch-molekularen Anschauung erklärt sich dies sehr leicht. Die freien Elemente (ihre Moleküle) sind Verbindungen gleichartiger Atome, deren chemische Affinität mithin schon theilweise gesättigt ist. Im Augenblicke der Ausscheidung aus ihren Verbindungen aber treten die Elemente in freien Atomen auf, die kraftvoller wirken müssen, als wenn sie mit einander zu Molekülen verbunden sind.

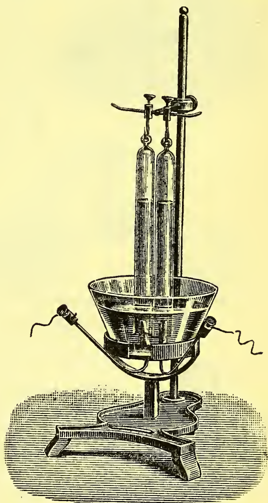
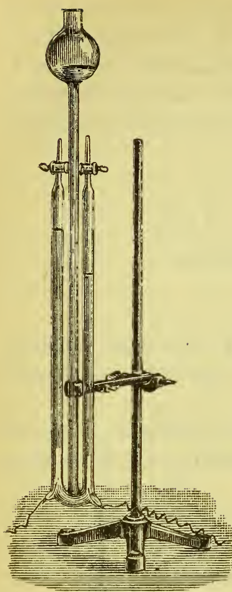


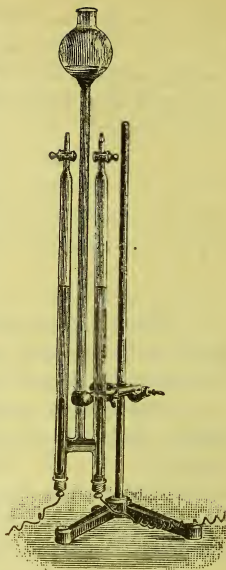
Fig. 37.

Wir wollen nunmehr die Versuche besprechen, die zur Erläuterung des über die Volumverhältnisse der Gase Gesagten dienen.

1) Man zersetzt die konzentrirte wässerige Lösung von Chlorwasser-


Fig. 38.

stoffsäure durch Einwirkung des galvanischen Stromes und fängt das an den verschiedenen Polen ausgeschiedene Chlor- und Wasserstoffgas getrennt auf. Die Elektrolyse kann in einem Voltameter ausgeführt werden (Fig. 37). Geeigneter dazu ist der Apparat von Hofmann (Fig. 38)[1]). Zwei zylindrische Glasröhren, an ihren oberen Enden mit Hähnen versehen, sind an den unteren Enden mit einander und mit einer Trichterröhre verbunden; diese dient dazu, den Apparat mit Flüssigkeit zu füllen, wie auch, um durch Nachgiessen die angesammelten Gase aus den Schenkelröhren austreten zu lassen. Die Platinelektroden sind im unteren Theile der beiden Röhren eingeschmolzen.


Fig. 39.

Bei einer anderen Einrichtung des Hofmann'schen Apparates (Fig. 39) werden die Elektroden vermittelst Kautschukstöpsel eingesetzt. Wenn die sich ausscheidenden Gase (im gegebenen Falle das Chlor) auf Platin einwirken, wendet man Kohlenelektroden an.

Zur Elektrolyse des Chlorwasserstoffs füllt man den Apparat mit Salzsäure vom spez. Gew. 1,125, die mit dem 15fachen Vol. Chlorcalciumlösung vom spez. Gew. 1,36 versetzt ist, schliesst alsdann die Glashähne und verbindet die Elektroden mit den Polen der galvanischen Batterie. Alsbald scheiden sich in beiden Röhren Gase aus, und zwar, nachdem die Flüssigkeit sich mit ihnen gesättigt hat, zu gleich grossen Volumen; das am positiven Pol ausgeschiedene Gas erweist sich als Chlor, das andere, brennbare, ist Wasserstoff. [Vgl. Lüpke, Grundzüge der wissenschaftlichen Elektrochemie, Berlin 1895; Lothar Meyer, Berl. Ber. **27** (1894) 850; Haber und Grimberg, Zeitschr. für anorg. Chem. **16** (1898).]

Dieser Versuch lehrt, dass der Chlorwasserstoff in gleich grosse Volume Chlor und Wasserstoff zerlegt wird.


Fig. 40.

---

1) In Fig. 38 ist das Volumverhältniss der beiden Gase bei der Elektrolyse des Wassers veranschaulicht; vgl. hierüber auf S. 96.

2) Die Vereinigung gleich grosser Volume Chlor und Wasserstoff zu Chlorwasserstoff beweist folgender Versuch:

Man füllt eine zylindrische, an beiden Enden mit Glashähnen versehene Glasröhre (Fig. 40) mit gleich grossen Volumen Chlor und Wasserstoff. Dies geschieht am bequemsten in der Weise, dass man durch die trockene Röhre das Gasgemenge leitet, das sich bei der Elektrolyse der Salzsäure entwickelt. Die Röhre muss im Dunkeln gefüllt und aufbewahrt werden, da im Tageslichte Chlor und Wasserstoff sich zu Salzsäure vereinigen. Nachdem die Röhre mit dem Gasgemenge gefüllt ist, richtet man auf sie Sonnenlicht oder Magnesiumlicht, wodurch die chemische Vereinigung von Wasserstoff und Chlor zu Chlorwasserstoff bewirkt wird. Taucht man nun das untere Ende der Röhre in Wasser und öffnet den unteren Hahn, so füllt das Wasser schnell die Röhre an, indem es den Chlorwasserstoff verschluckt; aller Wasserstoff und alles Chlor sind verschwunden.

3) Eine Abänderung dieses Versuches belehrt uns über das Verhältniss des Volumens des Chlorwasserstoffgases zu den Volumen seiner Bestandtheile. Oeffnet man die mit gleich grossen Volumen Chlor und Wasserstoff gefüllte Röhre nach der Explosion unter Quecksilber, so bemerkt man keine Volumveränderung, obgleich das Gemenge von Chlor und Wasserstoff in Chlorwasserstoff verwandelt ist. Wir beobachten also, dass das Gemenge Chlor und Wasserstoff dasselbe Volumen Chlorwasserstoff liefert, oder dass, wie es gewöhnlich ausgedrückt wird, *1 Volum Chlor und 1 Volum Wasserstoff 2 Volume Chlorwasserstoff geben.*

Dies ergiebt sich auch durch folgenden Versuch. In eine gebogene, mit Quecksilber gefüllte Röhre (Fig. 41) leitet man trockenen Chlorwasserstoff und führt dann in die Krümmung des oberen Theiles der Röhre ein Stückchen Natrium ein. Erhitzt man nun das Natrium mit einer Flamme, so wird der Chlorwasserstoff zersetzt; das Chlor verbindet sich mit dem Natrium zu festem Chlornatrium, während freier Wasserstoff ausgeschieden wird. Bei der Messung des zurückbleibenden Wasserstoffs findet man, dass sein Volum genau die Hälfte des angewandten Volums Chlorwasserstoff beträgt.

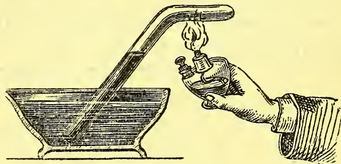


Fig. 41.

Auf dieselbe Weise lässt sich nachweisen, dass in 2 Volumen Bromwasserstoff oder Jodwasserstoff je 1 Volum Wasserstoff enthalten ist. Aus den Gasdichten des Brom- und Joddampfes ergiebt sich ferner, dass die mit 1 Volum Wasserstoff sich bindenden Mengen dieser Elemente in Gasform ebenfalls 1 Volum erfüllen. Mithin geben *1 Volum Wasserstoff und 1 Volum Bromdampf 2 Volume Bromwasserstoff*, *und 1 Volum Wasserstoff und 1 Volum Joddampf 2 Volume Jodwasserstoff.*

Das im Vorhergehenden Entwickelte lässt sich in folgende Sätze zusammenfassen:

1) *Alle Körper bestehen aus Atomen.*

2) *Die Atome vereinigen sich zu Molekülen der einfachen und zusammengesetzten Körper.*

3) *Gleich grosse Volume gasförmiger Körper enthalten bei gleicher Temperatur und gleichem Druck gleich viel Moleküle.*
4) *Die Gasdichten stehen daher in demselben Verhältnisse zu einander wie die Molekulargewichte.*
Ausnahmen hiervon sind die neuerdings in der Luft entdeckten Gase Argon und Helium, die schon bei gewöhnlicher Temperatur aus einzelnen Atomen bestehen; dasselbe gilt bei hohen Temperaturen für die Halogene und, soweit wir wissen, für Metalldämpfe (Quecksilber, Cadmium, Zink).

Die Gasdichte wurde bisher auf das Atom Wasserstoff H = 1, das Molekulargewicht dagegen auf das Molekül $H_2 = 2$ bezogen; die Gasdichte (das spezifische Gewicht des Gases) betrug daher die Hälfte des Molekulargewichts. Jetzt, wo das auf 16 festgesetzte Atomgewicht des Sauerstoffs als Maass für die Atomgewichtswerthe der anderen Elemente dient, erscheint es angebracht, die Dichte auf das Molekulargewicht des Sauerstoffs $O_2 = 32$ zu beziehen; die Werthe für Dichte und Molekulargewicht fallen alsdann zusammen. In folgender Tabelle sind die Atom- und Molekulargewichte einiger Metalloide sowie die Molekulargewichte ihrer Wasserstoffverbindungen aufgeführt. Die Molekulargewichte bez. Gasdichten geben an, wieviel ein Volum des betreffenden Gases wiegt, wenn wir das Gewicht des gleich grossen, unter denselben äusseren Bedingungen befindlichen Volums Sauerstoff zu 32 annehmen (vergl. S. 72):

Atomgewichte	Molekulargewichte bez. Gasdichten
H = 1,01	H_2 = 2,02
Cl = 35,45	Cl_2 = 70,9
Br = 79,96	Br_2 = 159,92
	über 1000°:
	Br = 79,96
J = 126,85	J_2 = 253,70
	über 1500°:
	J = 126,85
	HCl = 36,46
	HBr = 80,97
	HJ = 127,86
O = 16	**O_2 = 32**
	H_2O = 18,02
N = 14,04	N_2 = 28,08
	NH_3 = 17,07
P = 31,0	P_4 = 124,0
	PH_3 = 34,03

Da 1 Liter Sauerstoff unter Normalbedingungen (s. S. 84) 1,4291 g wiegt, so kann das Litergewicht L eines Gases vom Molekulargewichte M nach der Gleichung

$$L = \frac{1{,}4291 \,.\, M}{32} = 0{,}04466 \, M$$

berechnet werden. Die auf Luft als Einheit bezogene Dichte D des Gases ergiebt sich aus der Gleichung

$$D = \frac{M}{28{,}95}$$

weil die auf $O_2 = 32$ bezogene Dichte der Luft $\frac{32 \,.\, 1{,}293}{1{,}4291} = 28{,}95$ ist.

Die aus diesen Gleichungen berechneten Zahlen weichen von den durch unmittelbare Beobachtung gefundenen etwas ab; dies ist darin begründet, dass die Gasgesetze zwar einfache aber doch nicht ganz strenge Ausdrücke für das Verhalten der Gase sind. Wir kommen hierauf nochmals zurück, wenn wir das Messen von Gasen besprechen.

Durch Bestimmung der Gasdichte können wir nur das Molekulargewicht eines Elementes, das sich in Gasform befindet, feststellen; über die Grösse des Atomgewichts bleiben wir dabei ganz im Unsicheren. Das Chlormolekül wiegt, der Gasdichte zufolge, nach dem von uns gewählten Maase 70,90 und besteht aus zwei Atomen (Cl_2), wenn man das Atomgewicht $Cl = 35{,}45$ annimmt. Das Atomgewicht könnte aber auch nur die Hälfte (oder ein anderes Submultiplum) von 35,45 betragen; alsdann bestände das Molekül Chlor aus 4 Atomen ($Cl_4 = 70{,}90$, $Cl = 17{,}725$); die Formel des Chlorwasserstoffs würde HCl_2. Da sich aber aus der Analyse und aus den Gasdichtebestimmungen sehr vieler, besonders organischer Stoffe ergiebt, dass die kleinste Menge von Chlor im Moleküle eines vergasbaren Körpers stets durch 35,45 ausgedrückt werden muss, so dürfen wir auch diese Zahl als Atomgewicht annehmen. Dass die derart abgeleiteten Atomgewichte nicht zu gross gefunden sind, sondern den wirklichen Atomgewichten entsprechen, ergiebt sich aus der Uebereinstimmung dieser Zahlen mit den aus den spezifischen Wärmen der Elemente abgeleiteten Atomgewichten. Die volle Gewissheit ihrer Richtigkeit aber erlangen wir erst durch das Gesetz der Periodizität, das aus diesen Zahlen erschlossen wird.

Die Gesammtheit dieser aus Thatsachen zwingend abgeleiteten Annahmen und Schlussfolgerungen bildet die der jetzigen Chemie zu Grunde liegende atomistische Molekularlehre. Da diese Lehre die Gewichtsverhältnisse, wonach die verschiedenen Körper chemisch aufeinander einwirken, vollständig erklärt und grossentheils voraussehen lässt, da sie auch durch Erscheinungen rein physikalischer Natur bestätigt wird und somit einen hohen Grad von Wahrscheinlichkeit erlangt hat, gebührt ihr mit Recht der Titel einer Theorie.

Gruppe des Sauerstoffs.

Zu dieser Gruppe gehören die Elemente Sauerstoff, Schwefel, Selen und Tellur, die sich unter einander ihrem chemischen Verhalten nach in sehr vieler Beziehung gleichen. 1 Atom jedes dieser Elemente vermag sich mit 2 Atomen Wasserstoff zu verbinden.

1. Sauerstoff.

Atom: $O = 16,00$. Molekül: $O_2 = 32,00$.

Sauerstoff (Oxygenium) ist das auf der Erde verbreitetste Element. Im freien Zustande findet er sich in der Luft; in Verbindung mit Wasserstoff bildet er das Wasser. Er ist ein wesentlicher Bestandtheil der meisten mineralischen und organischen Körper.

Der Sauerstoff wurde zuerst von dem Engländer Priestley (1771) und fast gleichzeitig von Scheele, einem geborenen Stralsunder, als eigenthümlicher Stoff erkannt; aber erst der grosse französische Chemiker Lavoisier klärte (1774—1781) die wichtige Rolle auf, die dem Sauerstoff bei der Verbrennung und der Athmung zukommt.

Darstellung. Man erhitzt rothes Quecksilberoxyd, eine Verbindung von Quecksilber mit Sauerstoff, in einer gläsernen Retorte; hierbei zersetzt sich das Oxyd in Quecksilber und gasförmigen Sauerstoff:



$$HgO = Hg + O.$$

Gewöhnlich wird im Laboratorium der Sauerstoff nach folgender Methode dargestellt. Man erhitzt Kaliumchlorat, eine Verbindung von Kalium, Chlor und Sauerstoff in einer gläsernen Retorte (Fig. 42) oder in einem Kölbchen, wobei es sich in festes Chlorkalium und Sauerstoff zersetzt:

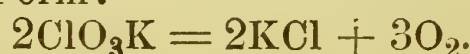


$$ClO_3K = KCl + 3\,O\text{*)}.$$

Die Gasentwicklung geht gleichmässiger vor sich und verlangt eine weniger hohe Temperatur, wenn man das zerriebene Kaliumchlorat mit etwas Eisenoxyd oder Mangansuperoxyd mengt (hierbei wird ein kleiner Theil des Sauerstoffs ozonisirt; vergl. S. 87). Der entweichende Sauerstoff wird über Wasser aufgefangen.

---

*) Die hier, im Früheren und auch in der Folge oftmals gebrauchten Gleichungen sollen nur die Art der Reaktion und die daran theilnehmenden relativen Gewichtsmengen ausdrücken. Man muss dabei aber nicht ausser Acht lassen, dass die freien Atome nur vorübergehend vorhanden sind und sich sofort zu Molekülen vereinigen. Molekular geschrieben hat die Gleichung folgende Form:



$$2ClO_3K = 2KCl + 3O_2.$$

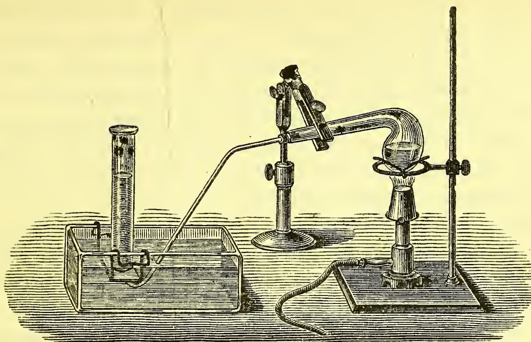
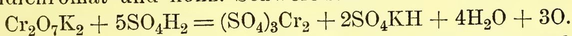


Fig. 42.

Sehr reinen Sauerstoff erhält man auch durch Erwärmen von Kaliumdichromat und konz. Schwefelsäure:



$$Cr_2O_7K_2 + 5SO_4H_2 = (SO_4)_3Cr_2 + 2SO_4KH + 4H_2O + 3O.$$

Ausser nach diesen Methoden kann der Sauerstoff noch nach vielen andern dargestellt werden: so durch Glühen von Magansuperoxyd oder Baryumsuperoxyd, durch Zersetzen von Schwefelsäure in der Glühhitze, durch Kochen einer Lösung von Chlorkalk mit etwas Kobaltsalz u. a. m. Wir werden diese in der Technik angewandten Methoden im Späteren genauer betrachten.

Im Laboratorium gewinnt man zweckmässig Sauerstoff auch durch Einwirkung von verdünnter Salzsäure auf ein Gemenge von Baryumsuperoxyd (2 Th.) mit Mangansuperoxyd (1 Th.), wobei sich schon bei gewöhnlicher Temperatur Sauerstoff entwickelt. Formt man das Gemenge mit Gyps (1 Th.) und etwas Wasser zu festen Stücken, so kann man die Entwicklung des Sauerstoffs (ähnlich wie die des Chlors, s. S. 43) im Kipp'schen Apparat ausführen (Berl. Ber. **20** (1887), 1585). Nach Kassner erhält man einen gleichmässigen und andauernden Strom von Sauerstoff durch Uebergiessen eines gepulverten Gemisches von 1 Th. Baryumsuperoxyd und $2^1/_2$ Th. Ferridcyankalium (rothem Blutlaugensalz) mit Wasser: $BaO_2 + Fe_2(CN)_{12}K_6 = Fe_2(CN)_{12}BaK_6 + O_2$. — Durch Elkan in Berlin wird jetzt in Stahlzylindern durch 100 Atmosphären verdichteter Sauerstoff in den Handel gebracht, der nach einem Verfahren von Boussingault-Brin dargestellt wird: durch Erhitzen von Baryumsuperoxyd unter vermindertem Druck auf ung. 700°: $BaO_2 = BaO + O$; das hierbei entstehende Baryumoxyd wird bei derselben Temperatur unter erhöhtem Druck durch den Sauerstoff eines Luftstroms in Superoxyd zurückverwandelt. In ähnlicher Weise lässt sich nach Kassner auch Calciumplumbat benutzen; unter später zu erörternden Bedingungen zerfällt es in Bleioxyd, Calciumoxyd und Sauerstoff: $PbO_4Ca_2 = PbO + 2CaO + O$. — Von grosser Wichtigkeit wird in Zukunft wahrscheinlich ein Verfahren von Linde werden, wonach aus verflüssigter Luft zuerst Stickstoff verdampft; die später verdampfenden Antheile enthalten gegen 75 Prozente Sauerstoff.

Eigenschaften. Sauerstoff ist ein farbloses Gas, ohne Geruch und ohne Geschmack. 1 Liter Sauerstoff wiegt unter 45° Breite bei 0° und 760 mm Druck in Meereshöhe 1,4291 Gramm (15,9 mal mehr als 1 Liter Wasserstoff), sein spezifisches Volum beträgt 699,7 ccm (s. S. 34). Auf Luft als Einheit bezogen ist seine Dichte 1,105. In Wasser ist er wenig löslich; 100 Vol. Wasser lösen bei 0° 4,1 Volum, bei 15° 2,9 Volum Sauerstoff. Leichter löst er sich in absolutem Alkohol (28 Vol. in 100 Vol.).

Die kritische Temperatur des Sauerstoffs liegt bei —118°, der kritische Druck beträgt 50 Atmosphären (s. S. 38). Flüssiger Sauerstoff siedet unter 1 Atm. Druck bei —184°, unter 9 mm Druck bei —225°. Sein spezif. Gewicht beträgt bei —118° 0,65, bei —139° 0,87 und bei —184° (der Siedetemperatur unter gew. Druck) 1,124. Flüssiger Sauerstoff besitzt nach Olszewski eine deutlich hellblaue Farbe.

Sauerstoff geht mit allen Elementen, ausser Fluor, Helium und Argon, Verbindungen ein; mit den meisten Elementen vereinigt er sich direkt, häufig unter Licht- und Wärmeentwicklung (s. S. 52). Die Verbrennung brennbarer Körper an der Luft beruht auf ihrer Vereinigung mit Sauerstoff, von dem in der Luft gegen 23 Gew.-Proz. enthalten sind. Ebenso wird das Athmen aller Lebewesen durch den Sauerstoffgehalt der Luft bedingt — daher die früheren Bezeichnungen des Sauerstoffs als Feuerluft oder Lebensluft. In reinem Sauerstoff gehen die Verbrennungserscheinungen viel lebhafter vor sich wie in der Luft. Glühende Kohle oder ein glimmender Spahn entzünden sich in Sauerstoff sogleich und brennen mit hellem Lichte; dies Verhalten dient zur Erkennung des reinen Sauerstoffgases. Schwefel und Phosphor, an der Luft entzündet, brennen in Sauerstoff mit starker Lichtentwicklung weiter. Sogar Eisen vermag in ihm zu brennen. Zur Ausführung dieses Versuches befestigt man an dem einen Ende einer ausgeglühten stählernen Uhrfeder ein Stück Zunder, zündet ihn an, und senkt die Feder in ein Gefäss mit Sauerstoffgas; alsbald entflammt der Zunder und entzündet das Eisen, das mit äusserst hellem Licht unter Funkensprühen verbrennt. (Um das Gefäss vor den abschmelzenden glühenden Eisenoxydkügelchen zu schützen, bedeckt man den Boden mit einer Sandschicht.) Das Verbrennen von Eisen lässt sich überdies in jeder Flamme ausführen, in die man einen Sauerstoffstrom leitet.

Mit Wasserstoff verbindet sich der Sauerstoff zu Wasser. Die Vereinigung wird bewirkt durch Glühhitze (Berührung mit einer Flamme), durch den elektrischen Funken oder auch durch die Ein-

wirkung von Platinschwamm (S. 37). Ebenso wirkt Palladiumasbest; von allen brennbaren Gasen verbindet sich unter dessen Einfluss nur der Wasserstoff mit Sauerstoff schon bei gewöhnlicher Temperatur. Wasserstoff brennt in Sauerstoff, daher muss auch Sauerstoff in Wasserstoff brennen; man zeigt dies auf dieselbe Weise wie beim Chlorwasserstoff (S. 52). Ein Gemenge von Wasserstoff- und Sauerstoffgas verknallt heftig — am stärksten, wenn auf 1 Volum Sauerstoff 2 Volume Wasserstoff kommen; ein solches Gemenge wird Knallgas genannt. Die Explodirbarkeit lässt sich ganz gefahrlos durch folgenden Versuch zeigen. Man füllt eine enghalsige Flasche von 150—250 ccm Inhalt unter Wasser zu $^2/_3$ mit Wasserstoff und $^1/_3$ mit Sauerstoff und schliesst die Oeffnung vermittelst eines Korkes; dann umwickelt man die Flasche mit einem Handtuch, entfernt den Kork und nähert die Oeffnung einer Flamme. Es erfolgt eine heftige Explosion, meistens unter Zertrümmerung der Flasche. Die Entzündungstemperatur des Knallgases liegt nach V. Meyer und A. Münch bei ungefähr 650° [Berl. Ber. **26** (1893), III, 2421]. Vergl. S. 16.

Die Knallgasflamme leuchtet nur wenig, besitzt aber eine sehr hohe Temperatur und dient daher zum Schmelzen sehr schwer schmelzbarer Körper, z. B. von Platin. Zur Gewinnung einer dauernden Knallgasflamme benutzt man Ausströmungsröhren be-

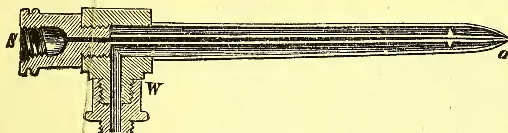


Fig. 43.

sonderer Bauart (Fig. 43); durch die äussere Röhre W wird Wasserstoff, durch die innere S Sauerstoff geleitet, und das Gemenge an der Mündung a angezündet. Richtet man eine solche Knallgasflamme auf ein Stück gebrannten Kalk oder Zirkon, so wird es weissglühend und leuchtet mit äusserst hellem Lichte — Drummondsches Kalklicht, Zirkonlicht.

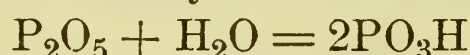
Die Vereinigung des Sauerstoffs mit andern Körpern wird Oxydation genannt. Diese Bezeichnung, wie auch der von Lavoisier genannte Name Oxygenium (von ὀξύς, scharf und γεννάω, ich erzeuge; Säureerzeuger) rührt daher, dass bei der Oxydation zuweilen Säuren gebildet werden. Bei den vorhin angeführten Verbrennungsversuchen lässt sich dies leicht nachweisen; schwenkt

man die Gefässe, worin Kohle, Schwefel oder Phosphor verbrannt wurden, mit Wasser aus, so nimmt das Wasser sauren Geschmack an und röthet blaues Lackmuspapier. Man glaubte früher, Säurebildung sei stets durch Sauerstoff bedingt. Wir haben aber gesehen, dass die Haloïdsäuren Fluor-, Chlor-, Brom- und Jodwasserstoff keinen Sauerstoff enthalten. Nur manche Elemente, und zwar vorwiegend Metalloïde, geben bei der Vereinigung mit Sauerstoff Säuren, oder richtiger Oxyde, die mit Wasser Säuren bilden. So entstehen aus Schwefeltrioxyd und Phosphorpentoxyd mit Wasser folgende Säuren:



$$SO_3 + H_2O = SO_4H_2$$

Schwefeltrioxyd Schwefelsäure.



$$P_2O_5 + H_2O = 2PO_3H$$

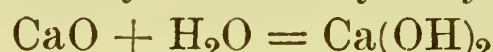
Phosphorpentoxyd Metaphosphorsäure.

Die Metalle dagegen geben mit Sauerstoff meist Oxyde, die mit Wasser die Hydroxyde (auch Hydrate genannt) oder Basen bilden:



$$K_2O + H_2O = 2KOH$$

Kaliumoxyd Kaliumhydroxyd.



$$CaO + H_2O = Ca(OH)_2$$

Calciumoxyd Calciumhydroxyd.

Durch Wechselwirkung von Säuren und Basen entstehen Salze (vgl. S. 56).

Ausser diesen sauren und basischen Oxyden giebt es auch noch indifferente, die mit Wasser weder Säuren noch Basen bilden; z. B.:





N_2O	NO	PbO_2
Stickstoffoxydul	Stickstoffoxyd	Bleisuperoxyd.

Oxydation wird nicht nur durch freien Sauerstoff oder sauerstoffreiche Körper bewirkt, sondern häufig auch durch Halogene hervorgerufen; die Halogene zerlegen zunächst Wasser unter Abscheidung von Sauerstoff, der dann oxydirend wirkt (vgl. S. 46).

Ein der Oxydation entgegengesetzter Vorgang, die Entziehung von Sauerstoff, wird Reduktion genannt (s. S. 60). Wasserstoff (namentlich im Entstehungszustande) und Wasserstoff leicht abgebende Körper (wie Jodwasserstoff) wirken reduzirend. Die meisten Metalloxyde werden in der Glühhitze durch Wasserstoff unter Bildung von Wasser reduzirt, z. B.:



$$CuO + H_2 = Cu + H_2O$$

Kupferoxyd Kupfer.

Ozon O_3.

Ozon, 1840 von Schönbein entdeckt, ist, wie man später nachgewiesen hat, eine besondere Art des Sauerstoffs, die sich durch

eigenthümlichen Geruch und grosse Reaktionsfähigkeit auszeichnet und daher auch aktiver Sauerstoff genannt wird. Es entsteht aus Sauerstoff auf sehr mannigfache Weise, und zwar häufig bei der Bildung von freiem Sauerstoff, oder wenn Sauerstoff an einer Umsetzung theilnimmt. So bei der Zerlegung von Superoxyden durch konzentrirte Schwefelsäure, oder wenn sie im Sauerstoffstrom auf ihre Zersetzungstemperatur erhitzt werden [Brunk, Zeitschrift f. anorg. Chem. **10** (1895) 222], bei der Elektrolyse von Wasser (am positiven Pol), ferner bei der langsamen Oxydation von feuchtem Phosphor, beim Verbrennen von Kohlenwasserstoffen, bei der Einwirkung der dunklen elektrischen Entladung auf Sauerstoff oder Luft. In keinem Falle jedoch werden mehr wie 5,6 Prozente des Sauerstoffs in Ozon umgewandelt.

Zur Darstellung des Ozons dienen folgende Verfahren:

1) In einer geräumigen Flasche lässt man einige Stücke Stangenphosphor nicht ganz mit Wasser bedeckt mehrere Stunden stehen. Oder man leitet Sauerstoff über angefeuchtete, in einer Glasröhre befindliche Phosphorstückchen. Die Ozonmenge wächst, wenn man statt Wasser Kaliumdichromatlösung anwendet [Leeds, Ann. Chem. **198** (1879) 38].

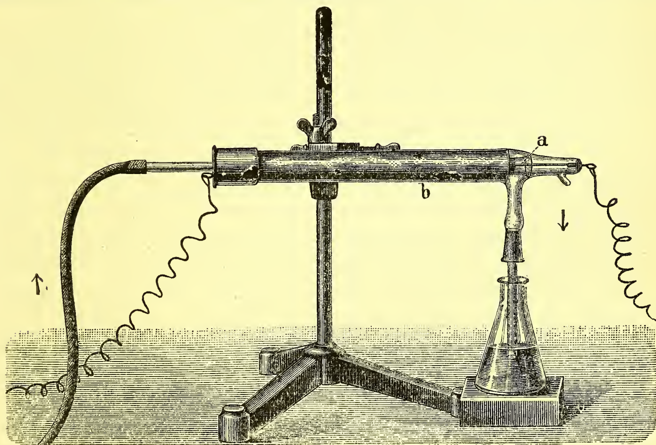
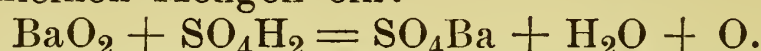


Fig. 44.

2) Man lässt die dunkle elektrische Entladung auf Luft oder Sauerstoff einwirken. Hierzu dient eine Siemens'sche Ozonröhre (Fig. 44, Form Geissler). Sie besteht aus zwei in einander geschalteten Glasröhren a und b; jede derselben ist auf ihrer Innenseite mit Stanniol oder Blattgold ausgelegt. Der eine Belag ist mit dem positiven, der andere mit dem negativen Pole eines Induktionsapparates verbunden. Zwischen den Röhren strömt Sauerstoff oder Luft in der durch Pfeile angedeuteten Richtung.

3) Man trägt in kalte Schwefelsäure Baryumsuperoxyd (oder Kaliumpermanganat) in kleinen Mengen ein:



$$BaO_2 + SO_4H_2 = SO_4Ba + H_2O + O.$$

Der entweichende Sauerstoff ist ziemlich reich an Ozon.

Ozon besitzt einen höchst durchdringenden, eigenthümlichen Geruch (daher sein Name, von ὄζειν, riechen); bei längerem Einathmen ruft es Uebelkeit hervor. In langer Schicht zeigt es eine bläuliche Farbe. Unterwirft man ozonisirte Luft bei sehr niedriger Temperatur einem starken Druck (von 150 Atm.), oder leitet man ozonisirten Sauerstoff durch ein mittelst siedenden Sauerstoffs auf —184^0 abgekühltes Röhrchen, so verdichtet sich das Ozon zu einer blauen Flüssigkeit, die unter gewöhnlichem Druck gegen —110^0 siedet. In ein Glasröhrchen eingeschmolzen, verwandelt sich das flüssige Ozon in ein blaues Gas, das durch Abkühlen mit siedendem Aethylen wieder verflüssigt werden kann.

Bei gew. Temperatur ist das Ozon ziemlich beständig; auch bei höherer Temperatur geht es nicht so schnell in gewöhnlichen Sauerstoff über, wie man bisher annahm. Dies ergiebt sich aus Versuchen von Brunk, wonach gewöhnlicher Sauerstoff ozonisirt wird, wenn man ihn bei 400^0 über Mangansuperoxyd leitet (s. o.). Wasser besitzt nach Versuchen von Mailfert für Ozon ein 15 mal grösseres Lösungsvermögen wie für Sauerstoff; bei gewöhnlicher Temperatur nimmt es etwa die Hälfte seines Volumens an Ozon auf. In der Lösung verwandelt sich Ozon allmählich in gewöhnlichen Sauerstoff, ohne dass Wasserstoffsuperoxyd gebildet wird. Im Gegensatz zum gewöhnlichen Sauerstoff wirkt das Ozon, namentlich im feuchten Zustande, schon bei mittlerer Temperatur stark oxydirend. Phosphor, Schwefel, Arsen werden zu Phosphorsäure, bez. Schwefelsäure und Arsensäure, Ammoniak wird zu salpetriger Säure und Salpetersäure oxydirt; Silber und Blei werden in die entsprechenden dunkelbraunen Superoxyde verwandelt — mit Bleisalz getränktes Fliesspapier wird daher durch Ozon gebräunt. Aus einer Lösung von Jodkalium scheidet das Ozon sofort Jod aus:



$$2KJ + H_2O + O_3 = 2KOH + J_2 + O_2.$$

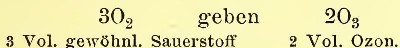
Es oxydirt alle organischen Körper; die zur Ozondarstellung dienenden Apparate müssen daher ohne Anwendung von Kautschuk zusammengestellt sein. Die Lösungen von Farbstoffen, wie Indigo und Lackmus, werden entfärbt. Sehr kennzeichnend für das Ozon ist seine Fähigkeit, alkoholische Guajakharztinktur zu bläuen.

Zur Erkennung des Ozons dient gewöhnlich Jodkaliumstärkepapier (Schönbein). Man erhält es durch Eintauchen von weissem Fliesspapier in sehr dünnen Stärkekleister, der mit Jodkaliumlösung versetzt ist. Das durch Ozon aus dem Jodkalium freigemachte Jod färbt das Stärkepapier

blau. Aus der Schnelligkeit und Stärke der Färbung lässt sich die Ozonmenge annähernd schätzen. Genauer als mittelst Jodkaliumstärkepapier gelingt der Nachweis von Ozon durch wässriges Thalliumoxydulhydrat; ein damit getränktes Papier wird braun gefärbt. Zur Prüfung auf Ozon kann auch Papier dienen, das mit Guajakharztinktur oder mit wässrigem Bleiacetat getränkt ist; jenes wird gebläut, dieses gebräunt. Da auch Chlor, Brom, Stickstoffdioxyd und noch andere Körper Jodkaliumstärke und Guajaktinktur bläuen, so verfährt man, um das Ozon davon zu unterscheiden, nach *Houzeau* folgendermaassen. Man nimmt zwei Streifen von violettem Lackmuspapier, von denen einer mit Jokalium getränkt ist, und setzt sie der Einwirkung des zu prüfenden Gases aus: nur bei Gegenwart von Ozon wird aus dem Jodkalium Kali gebildet, welches das violette Lackmuspapier blau färbt (s. unten); das zweite Papier dient dazu, die Abwesenheit von Ammoniak festzustellen.

Alle angeführten Reaktionen des Ozons werden auch durch Wasserstoffsuperoxyd, obgleich weniger schnell, hervorgerufen. Die einzige Reaktion, wodurch geringe Mengen von Ozon scharf vom Wasserstoffsuperoxyd unterschieden werden können, besteht in der nur durch Ozon bewirkten Schwärzung eines blanken Silberblechs.

Das Ozon ist Sauerstoff, dessen Moleküle aus 3 Atomen O bestehen:

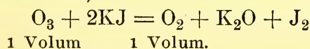


$$3O_2 \quad \text{geben} \quad 2O_3$$

3 Vol. gewöhnl. Sauerstoff — 2 Vol. Ozon.

Dies geht aus folgenden Versuchen hervor. Bei der Ozonisirung von Sauerstoff vermindert sich sein Volum; durch Erhitzen (wobei Ozon wieder in Sauerstoff umgewandelt wird) wird das ursprüngliche Volum wieder hergestellt. Bringt man ein bestimmtes Volum ozonisirten Sauerstoffs in Berührung mit Terpentinöl oder Zimmtöl, so wird alles Ozon absorbirt und das Gasvolum verringert sich. Vergleicht man nun diese Abnahme, welche dem Ozon-Volum entspricht, mit der Ausdehnung, die ein gleich grosses Volum desselben ozonisirten Sauerstoffs nach dem Erhitzen zeigt, so findet man, dass die Abnahme doppelt so gross ist wie die Zunahme; dies bedeutet, dass 1 Volum Ozon $1^1/_2$ Volume Sauerstoff giebt (*Soret*). Hieraus folgt, dass das spezifische Gewicht des Ozons $1^1/_2$ mal grösser sein muss als das des gewöhnlichen Sauerstoffs, und dass, wenn das Molekül Sauerstoff aus 2 Atomen besteht, das Molekül Ozon 3 Atome enthalten muss. Dieser Schluss wird durch die Gasdichte des Ozons bestätigt. Dieselbe ist aus der Diffusionsgeschwindigkeit von ozonisirtem Sauerstoff ermittelt und zu annähernd 48 ($O_2 = 32$) gefunden worden, was der Molekularformel O_3 entspricht (*Graham*).

Bei der Einwirkung des Ozons auf oxydirbare Körper wie z. B. Jodkalium und Quecksilber, findet keine Volumänderung des Gases statt, obgleich alles Ozon verschwindet. Es folgt daraus, dass bei der Oxydation das Ozon nur mit einem Atom Sauerstoff wirkt, während die beiden anderen Atome freien Sauerstoff bilden, der gleichviel Raum einnimmt, wie das Ozon:



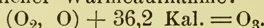
$$O_3 + 2KJ = O_2 + K_2O + J_2$$

1 Volum — 1 Volum.

In Folge dieses Verhaltens wird das Ozon auch oxydirter Sauer-

stoff genannt, d. h. freier Sauerstoff (O_2), der mit noch einem Atom Sauerstoff verbunden ist.

Thermochemisches Verhalten. Ozon ist verglichen mit gewöhnlichem Sauerstoff eine endothermische Verbindung; es bildet sich aus ihm unter beträchtlicher Wärmeaufnahme:



$$(O_2,\ O) + 36{,}2\ \text{Kal.} = O_3.$$

Hieraus erklärt sich, warum die Bildung des Ozons nur schwierig erfolgt; sie bedarf einer bedeutenden Energiezufuhr. Die nöthige Energie kann entweder unmittelbar in Form von Wärme oder Elektrizität (elektrischer Funken, dunkle elektrische Entladung) zugeführt werden, oder sie wird der Bildungswärme der anderen, bei derselben Reaktion entstehenden exothermischen Verbindung entnommen — so bei der Bildung des Ozons durch die Oxydation des Phosphors zu phosphoriger Säure.

Als endothermische Verbindung ist das Ozon wenig beständig und geht leicht in gewöhnlichen Sauerstoff über. Hierbei befindet sich der Sauerstoff wie im Entstehungszustande ($O_3 = O_2 + O$; vgl. S. 46) und daraus erklärt sich, warum Ozon viel kräftiger wie gewöhnlicher Sauerstoff wirkt. Hierzu kommt noch, dass bei den Oxydationen mit Ozon 36,2 Kalorien Wärme mehr entwickelt werden als bei solchen mit gewöhnlichem Sauerstoff.

Sauerstoff tritt mithin im freien Zustand in zwei verschiedenen Arten, *zwei allotropischen Modifikationen* auf: als gewöhnlicher Sauerstoff (O_2) und als Ozon (O_3). Wir werden später finden, dass Körper, die sich in ihren chemischen und physikalischen Eigenschaften noch vielmehr von einander unterscheiden, wie Ozon und Sauerstoff, doch chemisch gleich zusammengesetzt sind. Man bezeichnet diese Erscheinung nach dem Vorgange von *Berzelius* als *Isomerie* (*ἴσος*, gleich, *μέρος*, Theil): die betreffenden Körper nennt man isomere Körper. Die Isomerie der elementaren Körper wird nach *Berzelius* *Allotropie* (*ἀλλότροπος*, anders beschaffen) genannt; sie mag häufig, wie bei Ozon und Sauerstoff, dadurch veranlasst sein, dass die Anzahl der Atome im Molekül bei den verschiedenen Modifikationen nicht dieselbe ist; von grossem Einflusse sind aber offenbar auch Aenderungen in den molekularen Energieverhältnissen. Die Allotropie des Sauerstoffs bestätigt den aus den Gasdichten abgeleiteten Schluss, dass die Moleküle der Elemente aus Atomen zusammengesetzt sind.

Wir vorhin erwähnt, wird Ozon durch Terpentin- und Zimmtöl, wie auch durch andere ätherische Oele aufgenommen. Diese Körper oxydiren sich aber hierbei nur sehr langsam; der Sauerstoff ist in ihnen in einem besonderen Zustand enthalten: er wirkt darin auf

einige Körper wie freies Ozon; in andern Fällen dagegen wird die oxydirende Wirkung nur durch Körper vermittelt, die Sauerstoffübertragend wirken. Solche Körper sind Platinschwamm, Eisenvitriol, die rothen Blutkörperchen. Altes, Ozon-haltiges Terpentinöl wirkt nur dann auf Jodkaliumstärkepapier ein, wenn man diesem einige Tropfen Eisenvitriollösung zufügt.

Da Ozon bei der Einwirkung der elektrischen Entladung auf Luft, wie auch wahrscheinlich bei Oxydations- und Verbrennungsvorgängen entsteht, da ferner Jodkaliumstärkepapier an der Luft gebläut wird, — so glaubte man, dass Ozon ein beständiger Bestandtheil der atmosphärischen Luft sei (1—10 Milligr. in 100 Litern Luft); nach neueren Untersuchungen erscheint es jedoch wahrscheinlich, dass die vermeintlichen Ozonreaktionen durch Wasserstoffsuperoxyd hervorgebracht werden, das dem Ozon sehr ähnlich reagirt (s. S. 111) und fast stets in der Luft vorhanden ist [Schöne, Berl. Ber. **13** (1880), 1503; Engler und seine Mitarbeiter Berl. Ber. **30** (1897) 1669; **31** (1898) 3046].

Antozon, das als eine dritte besondere Art von Sauerstoff betrachtet wurde, ist für einige Fälle als Wasserstoffsuperoxyd, für andere als Sauerstoff im Entstehungszustande erwiesen worden.

Bei gewöhnlicher Temperatur wird Sauerstoff nur von vergleichsweise wenigen Körpern leicht aufgenommen; solche „autoxydable“ Körper sind die Alkalimetalle, fein vertheilte Metalle, Verbindungen der schwefligen Säure, Phosphor, gewisse organische Verbindungen u. s. w. Bei der freiwilligen Oxydation dieser Körper tritt die bemerkenswerthe Erscheinung ein, dass andere, gleichzeitig anwesende, für sich allein nicht oxydirbare Körper, gleichfalls oxydirt werden. Man sprach desshalb von einer „Aktivirung“ des Sauerstoffs durch die autoxydablen Stoffe. Nach neueren Versuchen wird hierbei die Oxydation durch sehr sauerstoffreiche Zwischenprodukte, Superoxyde vermittelt, die ihren Sauerstoff leicht abgeben und als Sauerstoffüberträger wirken. [Vergl. Engler und Wild a. a. O.]

Verbindungen des Sauerstoffs mit Wasserstoff.

1. Wasser.

Molekül: $H_2O = 18,02$.

Wasser entsteht durch chemische Vereinigung von Wasserstoff und Sauerstoff. Es bildet sich auch bei vielen anderen chemischen Vorgängen, so bei der Entstehung der Salze aus Basen und Säuren (S. 56). Synthetisch, durch Verbrennen von Wasserstoff

in Sauerstoff, wurde das Wasser zuerst im Jahre 1781 von Cavendish dargestellt. Lavoisier zeigte wenig später auf analytischem Wege, dass Wasser Wasserstoff und Sauerstoff enthält (s. S. 29). Die ersten, aber noch wenig genauen Bestimmungen der quantitativen Zusammensetzung des Wassers rühren gleichfalls von Lavoisier her (1783); genauer wurde das Gewichtsverhältniss von Wasserstoff und Sauerstoff im Wasser erst von Berzelius und Dulong bestimmt (1820). Gay-Lussac hatte bereits 1805 in Gemeinschaft mit Humboldt nachgewiesen, dass Wasser durch Vereinigung von 2 Volum Wasserstoff mit 1 Volum Sauerstoff gebildet wird (s. S. 74).

Physikalische Eigenschaften. Chemisch reines Wasser wird durch Destillation des natürlich vorkommenden erhalten, das stets andere Stoffe gelöst enthält. Wasser findet sich in der Natur in allen drei Aggregatzuständen: im flüssigen, gasförmigen (Dampf) und festen (Eis, Schnee). In dünner Schicht ist das flüssige Wasser farblos, in dicker dagegen blau. Wird Wasser abgekühlt, so zieht es sich zusammen und erreicht bei $+3{,}98^0$ die grösste Dichte. Das Gewicht eines Kubikzentimeters Wasser von $+4^0$ wird als Gewichtseinheit (= 1 Gramm) angenommen. Bei weiterem Abkühlen dehnt sich das Wasser — im Gegensatze zu den meisten anderen Körpern — wieder aus; sein Volum wird grösser, das spezifische Gewicht nimmt ab. Folgende Tabelle giebt das spezifische Volum und Gewicht des Wassers bei verschiedenen Temperaturen an, bezogen auf Wasser von 4^0 [nach in der physikalisch-technischen Reichsanstalt ausgeführten Arbeiten von Thiesen, Scheel und Diesselhorn, Zeitschr. f. Instrumentenkunde 17 (1897) 332].

Temperatur.	Spez. Volum.	Spez. Gew.
0^0	1,0001324	0,9998676
2^0	1,0000320	0,9999680
4^0	1,0000000	1,0000000
6^0	1,0000320	0,9999680
8^0	1,0001241	0,9998759
10^0	1,0002730	0,9997271
12^0	1,0004756	0,9995246
14^0	1,0007292	0,9992713
16^0	1,0010314	0,9989697
18^0	1,0012000	0,9986220
20^0	1,0017728	0,9982303
22^0	1,0022083	0,9977966
26^0	1,0032006	0,9968097
36^0	1,0063297	0,9937101
38^0	1,0070584	0,9929911
50^0	1,01200	0,98813
100^0	1,04327	0,95863

Beim Abkühlen erstarrt das Wasser zu Eis. Die Schmelztemperatur des Eises wird als Nullpunkt der Thermometerskala nach Celsius und Réaumur angenommen. Die Erstarrungstemperatur des Wassers kann hierzu nicht benutzt werden, da man Wasser, das sich in Ruhe befindet, bedeutend unter 0° abkühlen kann, ohne dass es gefriert. Dagegen ist die Schmelztemperatur des Eises, wie die aller anderen festen Körper, bei konstantem Drucke konstant. Mit Erhöhung des Druckes sinkt der Schmelzpunkt des Eises; unter einem Drucke von 1000 Atmosphären schmilzt es schon bei —7° (William Thomson, d. i. Lord Kelvin). Die meisten anderen festen Stoffe schmelzen, entgegengesetzt wie Eis, unter Volumvergrösserung; bei ihnen ruft eine Erhöhung des Druckes auch eine Erhöhung des Schmelzpunktes hervor (Bunsen).

Die Ausdehnung beim Uebergang von Wasser in Eis ist ganz beträchtlich; 100 Volume Wasser von 0° geben 109 Volume Eis von 0°; das spez. Gew. des Eises auf Wasser von 4° bezogen ist 0,9173. Aus diesem Grunde schwimmen Eisschollen auf Wasser. Das Eis krystallisirt in rhomboëdrischen Formen des hexagonalen Systems, was an Schneeflocken deutlich wahrzunehmen ist.

Durch Zufuhr einer bestimmten Wärmemenge werden die verschiedenen Körper nicht gleich stark erwärmt. Die Wärmekapazität ist für das Wasser grösser als für alle anderen flüssigen und festen Körper. Man nimmt daher die Wärmemenge, die zur Erwärmung eines Kilogramms Wasser von 15° auf 16° nöthig ist, als Wärmeeinheit oder Kalorie an (vgl. S. 63). Beim Uebergang einer Flüssigkeit in den festen Zustand wird stets Wärme frei, während beim Schmelzen fester Körper Wärme gebunden wird. Die latente Schmelzwärme für 1 Kilogramm Eis beträgt 79 Kalorien; das bedeutet, dass zum Schmelzen desselben eine Wärmemenge gebraucht wird, die 79 Kilogramm Wasser von 15° auf 16° zu erwärmen vermag (vgl. S. 97).

Durch Erhitzen kommt das Wasser zum Sieden und verwandelt sich in Dampf. Die Siedetemperatur des Wassers, wie die aller anderen Flüssigkeiten, hängt vom Druck ab. Ausserdem wird die Siedetemperatur der Flüssigkeiten durch die darin gelösten Körper verändert; die Temperatur der Dämpfe dagegen ist bei gegebenem Drucke immer konstant. Die Temperatur des aus siedendem Wasser bei dem mittleren Atmosphärendruck von 760 Mm. (45° Breite, Meerhöhe) entweichenden Wasserdampfes giebt den Punkt 100 der Thermometerskala von Celsius an (= 80° nach Réaumur). Bei 680 Mm. Barometerstand siedet das Wasser schon bei 96,9°, bei 800 Mm. Barometerstand erst bei 101,4°.

Ein Volum Wasser von 100° giebt 1696 Volume Dampf von derselben Temperatur. Das spezifische Gewicht des Wasserdampfes beträgt 18,02 (Sauerstoff = 32) oder $\frac{18,02}{28,95} = 0,622$ (Luft = 1; vergl. S. 81). 1 Liter Wasserdampf wiegt bei 100° unter Normaldruck 0,590 g.

Die kritische Temperatur des Wassers (oder seine absolute Siedetemperatur, s. S. 39) ist +370°, das kritische Volum 2,33, der kritische Druck 195,5 Atmosphären, d. h. bei 370° beträgt die Spannkraft seiner Dämpfe 195,5 Atmosphären, während es oberhalb dieser Temperatur nicht mehr als Flüssigkeit, sondern nur als Gas bestehen kann.

Die Verdampfung des Wassers und aller anderen Flüssigkeiten, findet nicht nur bei der Siedetemperatur, sondern auch bei allen niedrigeren Temperaturen statt. Die Spannkraft (Tension) der Dämpfe wird durch die Höhe der Quecksilbersäule gemessen, der sie das Gleichgewicht halten. Folgende Tabelle gibt die Spannkraft des Wasserdampfes für verschiedene Temperaturen an (ausgedrückt in Quecksilberhöhen bei 0°, in 45° geogr. Breite und in Meereshöhe):

Temperatur.	Spannkraft.	Temperatur.	Spannkraft.
−20°	0,93 Mm.	20°	17,4 Mm.
−10°	2,15 „	40°	54,9 „
0°	4,6 „	60°	148,9 „
+10°	9,1 „	80°	355,4 „
+15°	12,7 „	100°	760,0 „

Feuchte Gase nehmen daher ein grösseres Volum ein als trockene (vgl. unter Luft: Messen der Gase).

Die latente Verdampfungswärme eines Kilogramms Wasser beträgt bei 100° 536,4 Wärmeeinheiten, d. h. zur Verwandlung von 1 Kilogramm Wasser von 100° in Dampf von derselben Temperatur wird eine Wärmemenge verbraucht, welche 536,4 Kilogramm Wasser von 15° auf 16° zu erwärmen vermag.

In Folge der Verdunstung des Wassers sind die aus einer wässerigen Flüssigkeit sich entwickelnden Gase stets feucht. Um sie zu trocknen, lässt man sie über Körper streichen, die Wasserdampf zu binden vermögen; solche Körper sind Chlorcalcium, Aetzkali, Schwefelsäure, Phosphorsäureanhydrid (vgl. S. 31). Auch ziehen viele feste Körper Feuchtigkeit aus der Luft an, ohne sich mit dem Wasser chemisch zu verbinden; um sie auszutrocknen, lässt man sie in einem geschlossenen Gefässe, einem Exsikkator, über Schwefelsäure, Chlorcalcium oder Phosphorsäureanhydrid stehen.

Die natürlichen Wässer. Da das Wasser feste, flüssige und gasförmige Körper auflöst, so enthält alles natürlich vorkommende Wasser Beimengungen. Das reinste natürliche Wasser ist das Regen- und Schneewasser; es enthält gegen 3 Volumprozente Gase (Sauerstoff, Stickstoff, Argon und Kohlensäuregas) und Spuren fester Körper (Ammoniaksalze der salpetrigen Säure und Salpetersäure) gelöst. Erhitzt man Wasser, das an der Luft gestanden hat, so entweichen die aufgelösten Gase in Form von Bläschen.

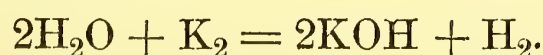
Fluss- und Quellwasser enthalten feste Bestandtheile in sehr verschiedenen Mengen. Wasser, worin viel Kalksalze (kohlensaurer Kalk, Gyps) gelöst sind, wird im gewöhnlichen Leben als hart bezeichnet, im Gegensatz zum weichen Wasser, das wenig Kalk enthält (s. Calciumkarbonat). Beim Aufkochen von kalkhaltigem Wasser wird der grösste Theil der Kalksalze ausgeschieden (Kesselstein). Das Quellwasser enthält gewöhnlich auch grössere Mengen Kohlensäuregas, wodurch ihm der erfrischende Geschmack ertheilt wird. Quellwässer, worin beträchtliche Mengen fester Bestandtheile gelöst sind, oder denen eine besondere Heilwirkung zukommt, werden Mineralwässer genannt; man unterscheidet darunter Soolwässer (mit Kochsalz), Bitterwässer (mit Magnesiumsalzen), Schwefelwässer (mit Schwefelwasserstoff), Säuerlinge (mit Kohlensäure übersättigte), Stahlwässer (mit starkem Eisengehalt) und andere.

Das Meerwasser enthält gegen 3,5% Salze, hauptsächlich Kochsalz (Chlornatrium, gegen 2,7 %).

Die natürlichen Wässer werden durch Filtration (z. B. durch Sand oder Kohle) geklärt, d. h. von mechanischen Beimengungen befreit. Zu chemischen und pharmazeutischen Arbeiten kann im Allgemeinen nur ein durch Destillation gereinigtes Wasser verwendet werden — destillirtes Wasser.

Chemische Eigenschaften des Wassers. Das Wasser ist ein neutraler Körper, d. h. es hat weder saure noch basische Eigenschaften. Es bildet aber, wie wir gesehen haben (S. 56), mit den basischen Oxyden Basen und mit den säurebildenden Oxyden Säuren.

Obgleich die Affinität des Wasserstoffs zum Sauerstoff eine sehr starke ist, kann das Wasser doch durch viele Körper zersetzt werden. Einige Metalle zersetzen das Wasser, unter Entwicklung von Wasserstoff, schon bei gewöhnlicher Temperatur, wie z. B. Kalium, Natrium, Calcium:



$$2H_2O + K_2 = 2KOH + H_2.$$

Andere Metalle zersetzen es erst bei höherer Temperatur. Leitet

man Wasserdämpfe über rothglühendes Eisen, so wird, unter Bildung einer Sauerstoffverbindung des Eisens, die Eisenoxydoxydul genannt wird, Wasserstoff frei (s. S. 30 u. 100):



$$3Fe + 4H_2O = Fe_3O_4 + 4H_2.$$

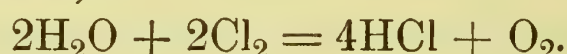
Wir haben es hier mit einer sog. umkehrbaren Reaktion zu thun. Sehr viele dieser Oxyde (nach einer Angabe von Beketoff sogar Natriumoxyd) werden nämlich bei höherer Temperatur durch Wasserstoff wieder reduzirt:



$$Fe_3O_4 + 4H_2 = Fe_3 + 4H_2O.$$

Vergl. S. 45, 65 und 100.

Chlor zersetzt das Wasser im Sonnenlichte; schneller erfolgt die Zersetzung, wenn man Chlor und Wasserdampf durch glühende Röhren leitet (vgl. S. 45):



$$2H_2O + 2Cl_2 = 4HCl + O_2.$$

Viele chemische Reaktionen vollziehen sich nur bei Gegenwart von Wasser. So oxydiren sich die Metalle bei gewöhnlicher Temperatur erfahrungsgemäss nur bei gleichzeitiger Anwesenheit von Sauerstoff und Wasser (Feuchtigkeit); in völlig trockener Luft rostet das Eisen nicht. Vollkommen trockener Sauerstoff wirkt auch auf Körper nicht ein, die er sonst lebhaft angreift; so verbrennen z. B. Phosphor, Kohlenstoff, Kohlenoxyd in völlig trocknem Sauerstoff nicht oder nur sehr schwer. Durch trocknen Chlorwasserstoff wird trocknes blaues Lackmuspapier nicht geröthet, u. a. m. [Dixon, Berl. Ber. **19** (1886), Ref. 157; Baker, ebenda **18** (1885), Ref. 426; Lothar Meyer, Berl. Ber. **19** (1886), 1099; R. Otto, Berl. Ber. **26** (1893), II, 2050; Hughes, ebenda IV, 863; Veley, Berl. Ber. **29** (1896) I, 577; ferner Gutmann, Ann. Chem. **299** (1898) 267; vergl. auch S. 108].

Elektrolyse des Wassers. Lässt man auf Wasser, das mit etwas Schwefelsäure versetzt ist, den galvanischen Strom einwirken (s. S. 77), so wird es scheinbar unmittelbar in seine Elemente zerlegt, indem Wasserstoff am negativen Pole — der Kathode —, Sauerstoff am positiven Pole — der Anode — sich entwickelt*). Die Menge des im Voltameter sich abscheidenden Wasserstoffs ist dem

*) Faraday hat folgende, allgemein angenommene Bezeichnungen eingeführt. Die Metalldrähte oder Platten, wodurch der Strom in den Elektrolyten ein- und austritt, heissen Elektroden (ὁδός Weg); die Elektrode, wodurch die positive Elektrizität einströmt, heisst Anode; die andere, wodurch die positive Elektrizität aus-, die negative eintritt, heisst Kathode. Der Bestandtheil des Elektrolyten, der zur Anode wandert und dort ausgeschieden wird, heisst Anion (das „Hinauf-" — dem Strom der positiven Elektrizität entgegen — „Wandernde"); der zur Kathode wandernde und dort abgeschiedene heisst Kation (das „Hinab-" — mit der positiven Elektrizität — „Wandernde"). Beide werden als Jonen oder Jonten (ἰόντα, Wandernde) bezeichnet. Die Kationen sind in der Regel in der chemischen Verbindung durch Wasserstoff ersetzbar, die Anionen sind einfache oder zusammengesetzte Halogene (Cl, SO_4). Vergl. Elektrolyse der Salze und elektrolytische Dissoziation.

Volumen nach nahezu doppelt so gross, wie die des Sauerstoffs (s. S. 76 und 105).

Die elektrolytische Zersetzung des Wassers verläuft nicht so einfach, wie man dem Augenschein nach annehmen könnte. Völlig reines Wasser leitet den Strom nicht und wird daher auch nicht durch ihn zersetzt. Der Träger der Zersetzung ist die dem Wasser zugefügte Schwefelsäure, die dabei aber immer wieder durch Vermittlung des Wassers zurückgebildet wird (vergl. Elektrolyse der Salze). Neben Sauerstoff entsteht zugleich (gegen 1 Prozent) Ozon; ferner werden an der Anode auch Schwefelheptoxyd (Ueberschwefelsäure) und Wasserstoffsuperoxyd gebildet (s. diese). Am negativen Pol (der Kathode) entsteht auch etwas Wasserstoffsuperoxyd, indem der naszirende Wasserstoff sich mit gelöstem Sauerstoff verbindet (s. S. 108).

Thermochemisches Verhalten. Das Wasser entsteht aus seinen Elementen unter beträchtlicher Wärmeentwicklung. Bei der Vereinigung von 2 Gramm Wasserstoff mit 16 Gramm Sauerstoff zu 18 Gramm Wasserdampf von 100° werden 57,2 Kal. entwickelt. Indem der Wasserdampf sich zu flüssigem Wasser von 100° verdichtet, werden weitere 9,6 Kal. ($= 18 \times 0{,}536$) frei (latente Verdampfungswärme, s. S. 93); bei der Abkühlung des Wassers um je 1° entweichen ferner noch je $\frac{18}{1000}$ Kal.; bei der Abkühlung von 100° bis auf 16° demnach $84 \cdot \frac{18}{1000} = 1{,}5$ Kal. (vgl. Begriffsbestimmung von Kalorie S. 63) — so dass bei der Bildung von 18 Gramm Wasser von 16° aus den Elementen im Ganzen 68,3 grosse Kalorien entwickelt werden:

$$(H_2, O_Dampf) = 57{,}2 \text{ Kal.}; \quad (H_2, O_flüssig) = 68{,}3 \text{ Kal.}$$

In Folge dieser grossen Wärmeentwicklung ist das Wasser eine sehr beständige Verbindung.

Die Zersetzung des Wassers durch ein Metall findet bei gewöhnlicher Temperatur nur statt, wenn die Bildungswärme des Metalloxyds grösser ist als die des Wassers. 16 Gramm Sauerstoff entwickeln bei ihrer Vereinigung mit Wasserstoff 68,3, mit Natrium dagegen 100, mit Kupfer aber nur 38 Kalorien. Die Zersetzung des Wassers durch Natrium verläuft exothermisch, die durch Kupfer endothermisch; vgl. S. 99.

Dissoziation des Wassers. Durch Einwirkung von Wärme kann das Wasser, ebenso wie jede andere chemische Verbindung, wieder in seine Elemente gespalten werden. Dies wurde zuerst beim Eingiessen von geschmolzenem Platin in Wasser beobachtet; hierbei stiegen Gasbläschen auf, die aus Knallgas bestanden (Grove). Man schrieb diese Zersetzung des Wassers einer katalytischen Wirkung des Platins zu. Erst durch Sainte-Claire-Deville wurden die durch die Wärme bewirkten Zersetzungs-

erscheinungen näher erforscht und aufgeklärt und damit eines der wichtigsten Kapitel der theoretischen Chemie erschlossen. Er zeigte, dass eine solche Zersetzung — Dissoziation — nicht plötzlich erfolgt, sondern allmählich, dass sie mit steigender Temperatur beständig zunimmt und durch das Vereinigungsbestreben der Zersetzungsprodukte begrenzt ist. Die Temperatur der halb vollendeten Zersetzung wird gewöhnlich als die Zersetzungstemperatur bezeichnet.

Die Dissoziation des Wassers lässt sich nach Deville leicht durch folgenden Versuch nachweisen. Durch eine poröse Thonröhre a, die in eine weitere, undurchdringliche Porzellanröhre eingekittet ist und in einem Ofen zur Weissglut erhitzt wird, leitet man Wasserdampf (Fig. 45)*). Das Wasser wird dabei theilweise zersetzt; der Wasserstoff, der schneller durch die poröse Thonröhre diffundirt als der Sauerstoff, dringt in die Porzellanröhre und entweicht durch das Gasableitungsrohr b. Der Sauerstoff entweicht

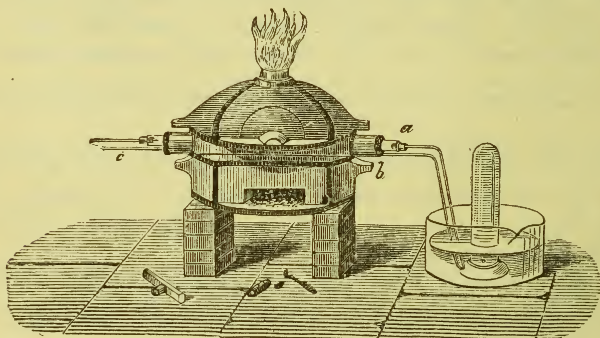


Fig. 45.

grösstentheils aus der inneren Röhre bei a; ein Theil desselben diffundirt aber zugleich mit dem Wasserstoff und verbindet sich mit ihm aufs Neue. Um dies zu vermeiden, leitet man durch die weitere Porzellanröhre einen Strom Kohlensäuregas, der den Wasserstoff mit sich reisst. Das Kohlensäuregas wird durch die Aetznatronlösung der Aufsammlungswanne gebunden, während im Zylinder sich Knallgas ansammelt. Die Zersetzung des Wassers beginnt gegen 1000^0 und ist gegen 2500^0 halbvollendet. Die Menge

*) An Stelle der porösen Thonröhre wendet man besser eine Röhre von Platin an, die in der Glühhitze nur Wasserstoff, nicht aber Sauerstoff durchlässt (s. S. 36).

des in einem bestimmten Zeitraum erhaltenen Knallgases wächst mit der Temperatur.

In gleicher Weise wie Wasser werden auch viele andere Verbindungen durch Wärme dissoziirt, — so Kohlendioxyd, Chlorwasserstoff, Jod (s. S. 49), Chlorammonium, Fünffach-Chlorphosphor PCl_5 u. a. Diese Verbindungen sind exothermische; sie zersetzen sich also nicht von selbst, sondern nur bei Zufuhr von Energie und in dem Maasse, worin diese Zufuhr erfolgt. Die zum Zerfall nöthige Energiemenge lässt sich in Form von Wärme zuführen; sobald die Temperatur wieder fällt, vereinigen sich die beim Zerfall entstandenen Körper unter Rückbildung der ursprünglichen Verbindung. Ganz anders erfolgt der Zerfall endothermischer Verbindungen, so der des Kaliumchlorats ClO_3K in Chlorkalium und Sauerstoff, des Ammoniumnitrits $NO_2.NH_4$ in Wasser und Stickstoff, des Chlorstickstoffs in Chlor und Stickstoff. Diese Verbindungen entwickeln bei ihrer Zersetzung Wärme; die äussere Wärme wirkt daher nur anregend, die chemischen Affinitäten auslösend. Der Zerfall erfolgt unter gewissen Bedingungen explosionsartig; bei einer Erniedrigung der Temperatur findet keine Rückbildung der ursprünglichen Verbindung statt.

Die Erklärung der Dissoziations-Erscheinungen ergiebt sich aus der kinetischen Theorie der Gase (κίνησις, Bewegung). Nach dieser Theorie besteht die Wärmebewegung der Moleküle eines Gases in einer gradlinig mit gleichförmiger Geschwindigkeit fortschreitenden Bewegung. Mit zunehmender Temperatur wächst die Geschwindigkeit dieser Bewegung, deren Energie für die Moleküle der verschiedenen Gase bei einer gegebenen Temperatur die nämliche ist; schwere Moleküle bewegen sich entsprechend weniger schnell wie leichte. Aber auch die Atome, die ein Molekül bilden, vollführen Eigenbewegungen, und zwar gleichfalls um so lebhaftere, je höher die Temperatur ist. Durch die Eigenbewegungen der Atome — woran der Schwerpunkt des Moleküls nicht betheiligt ist — wird der innere Zusammenhang des Moleküls gelockert; durch sie wird der Wirkung der Affinität entgegengearbeitet. Sobald nun bei steigender Temperatur die zentrifugal wirkende Energie der Atombewegung der Affinität gleich kommt oder grösser wird, wie sie, tritt der Zerfall des Moleküls ein. Nach der kinetischen Gastheorie besitzen in Folge unregelmässiger Zusammenstösse nicht alle Moleküle bei einer gegebenen Temperatur die nämliche Geschwindigkeit; einige bewegen sich schneller, andere langsamer als die Hauptmenge; d. h. die Bewegung der ersten entspricht einer höheren, die der letzten einer niederen Temperatur, als sie das Gas wirklich hat. Nur die Summe der lebendigen Kräfte der Wärmebewegungen ist bei jeder Temperatur eine konstante Grösse.

Der Zersetzung unterliegen zuerst die sich schneller bewegenden, über die Durchschnittstemperatur erwärmten Moleküle, deren Zahl mit der Temperatur zunimmt. Es folgt daraus, dass auch die Dissoziation mit der Temperatur wächst. Hierzu vergl. W. Nernst und A. Schönflies, Einführung in die mathemat. Behandlung der Naturwissenschaften. 2. Aufl. (1898).

Sehr bemerkenswerth und lehrreich ist die Dissoziation von solchen festen Körpern, woraus sich beim Erhitzen Gase entwickeln — so die Zersetzung von Calciumkarbonat (CO_3Ca) in Calciumoxyd und Kohlendioxyd, von Natrium- und Kaliumwasserstoff (K_4H_2) in ihre Elemente u. a. Es ergiebt sich hierbei, dass die Dissoziation nicht allein von der Temperatur, sondern auch vom äusseren Druck abhängig ist, dass einer jeden Temperatur eine bestimmte Dissoziationsspannung entspricht — ein Druck, wobei die Zersetzung nicht mehr stattfindet. Näheres hierüber siehe bei Kaliumwasserstoff und Calciumkarbonat.

Die Erkenntniss der Dissoziation, der theilweisen mit der Temperatur zunehmenden Zersetzuug, giebt uns über eine Reihe chemischer Erscheinungen und Vorgänge näheren Aufschluss. So zunächst über die sog. anormalen Dampfdichten, die dem Gesetz über Gleichheit der Molekülzahl in gleichgrossen Gasräumen (S. 80) scheinbar widersprechen; alle Abweichungen davon beruhen stets auf dem Zerfall atomreicher Moleküle in einfachere (s. Schwefel, S. 114). Aus der beobachteten Dampfdichte kann leicht die Grösse der Dissoziation abgeleitet werden.

Durch die Dissoziation findet auch die sonst räthselhafte Massenwirkung bei den sog. umkehrbaren (inversen) Reaktionen eine einfache Erklärung. Wir sahen vorhin (s. S. 96), dass glühendes Eisen Wasser unter Bildung von Eisenoxydoxydul und Ausscheidung von Wasserstoff zersetzt:



$$3Fe + 4H_2O = Fe_3O_4 + 4H_2.$$

Leitet man dagegen Wasserstoff über glühende Eisenoxyde, so findet der umgekehrte Vorgang statt: die Eisensauerstoffverbindung wird reduzirt und es entstehen Eisen und Wasser:



$$Fe_3O_4 + 4H_2 = 3Fe + 4H_2O.$$

Im ersten Falle wirkt überschüssiges Wasser. Einige Moleküle desselben werden dissoziirt; der Sauerstoff verbindet sich mit dem Eisen, während der freigewordene Wasserstoff durch die überschüssigen Wasserdämpfe weggeführt wird. Im zweiten Fall kann man annehmen, dass das Eisenoxyd eine spurenweise Dissoziation erleidet; der freiwerdende Sauerstoff verbindet sich mit dem Wasserstoff zu Wasser, das durch den überschüssigen Wasserstoff weggeführt und der Einwirkung auf das reduzirte Eisen entzogen wird. Erhitzt man dagegen Eisen und Wasserdampf in einem geschlossenen Gefässe, so stellt sich für jede Temperatur über 150°, wobei die Einwirkung beginnt, mit der Zeit ein Gleichgewichtszustand ein; Eisenoxydoxydul, Eisen, Wasser und Wasserstoff sind alsdann in einem, bei der gegebenen Temperatur sich nicht mehr ändernden Verhältnisse neben einander vorhanden; d. h. es wird in derselben Zeit durch den Wasserstoff aus dem Eisenoxydoxydul gerade so viel Eisen erzeugt, wie durch das Wasser zu Oxydoxydul oxydirt wird. Dies lässt sich durch das Schema $Fe_3O_4 + 4H_2 \rightleftarrows 3Fe + 4H_2O$ ausdrücken. Vergl. S. 45, 65 u. 96.

In entsprechender Weise wird Chlorwasserstoffgas durch Sauerstoff in der Glühhitze unter Bildung von Wasserdampf und Chlorgas zerlegt, während andererseits Wasserdampf und Chlorgas sich zu Chlorwasserstoff und Sauerstoff umsetzen. Da der Chlorwasserstoff beständiger ist als Wasser und erst bei höherer Temperatur dissoziirt wird, so wird in der Glühhitze die Bildung von Chlorwasserstoff vorwalten. Doch stellt sich auch hier für jedes gegebene Temperatur- und Druckverhältniss mit der Zeit ein Gleichgewichtszustand ein.

Die Erforschung der Abhängigkeit dieser Gleichgewichtszustände von Temperatur und Druck, von der Dauer der Einwirkung, von den Mengen-, Konzentrations- und Löslichkeits-Verhältnissen der auf einander wirkenden Stoffe ist für die theoretische Chemie von der allergrössten Bedeutung geworden, da sich hier chemische Erscheinungen zum ersten Male einer mathematischen Behandlung zugänglich erwiesen. Die grundlegenden theoretischen und experimentellen Untersuchungen über das Gesetz der Massenwirkung, worauf hier nicht näher eingegangen werden kann, verdanken wir den Norwegern C. M. Guldberg und P. Waage [Études sur les affinités chimiques, Progr. de l'Université Christiania 1867. Vergl. auch Journ. prakt. Chemie [2] **19** (1879), 69]. Für ein näheres Studium seien die auf S. 41 erwähnten Werke von Lothar Meyer und Ostwald, sowie die „Theoretische Chemie“ von W. Nernst, 2. Aufl. 1898 empfohlen.

Quantitative Zusammensetzung des Wassers.

Die Gewicht- und Raumverhältnisse, wonach Wasserstoff und Sauerstoff sich zu Wasser vereinigen, bilden die wichtigste Grundlage zur Bestimmung des Verhältnisses, worin die Atomgewichtswerthe beider Elemente stehen; sie mit einwandfreier Genauigkeit zu bestimmen, ist daher seit Dalton's Zeit das Ziel zahlreicher Untersuchungen gewesen. Grosse Schwierigkeiten sind hierbei zu überwinden; sie bestehen besonders darin, die Gase völlig rein darzustellen, zu wiegen und zu messen und dann mit einander in Reaktion zu bringen. Welche Umsicht, Sorgfalt und Ausdauer das Lösen dieser scheinbar einfachen Aufgaben erfordert, mag man aus den bereits erwähnten bewunderungwerthen Arbeiten des Amerikaners Edward W. Morley ersehen (S. 34, 72).

Die Zusammensetzung des Wassers ist vorwiegend durch seine Synthese bestimmt worden, die in ihren Einzelheiten quantitativ verfolgt werden kann, indem sowohl Sauerstoff und Wasserstoff als auch das daraus entstandene Wasser gewogen werden. Der Wasserstoff wird entweder durch Elektrolyse von verdünnter Schwefel-

säure oder Natronlauge (s. S. 26), oder aus Aluminium und Natronlauge entwickelt (Thomsen, s. S. 31) und am besten nach Keiser als Palladiumwasserstoff (s. S. 37) gewogen; der Sauerstoff durch Erhitzen von Kaliumchlorat. Oftmals hat man sich begnügt, anstatt der drei Körper Wasserstoff, Sauerstoff und Wasser nur zwei davon dem Gewicht nach zu ermitteln. So Berzelius und Dulong (1819), Erdmann und Marchand (1842) und Dumas (1843), die nach einer klassisch gewordenen Methode arbeiteten: Wasserstoff wurde über glühendes Kupferoxyd geleitet, welches dadurch zu Kupfer unter Bildung von Wasser reduzirt wurde:



$$CuO + H_2 = Cu + H_2O.$$

Man erhitzt eine gewogene Menge Kupferoxyd (die eine bestimmte Menge Sauerstoff enthält) in einem Strome reinen trockenen Wasserstoffs und wägt die erhaltene Menge Wasser. Fig. 46 zeigt in vereinfachter Form den Apparat, den Dumas hierzu benutzte. Der in der Flasche A entwickelte Wasserstoff wird in B gewaschen und dann in den Röhren C, D und E durch wasseranziehende Kör-

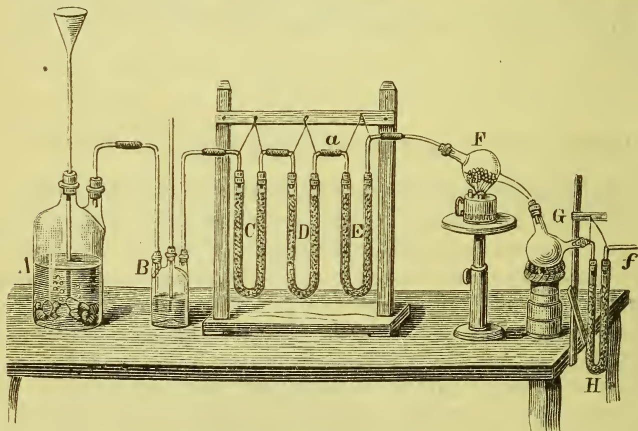


Fig. 46.

per völlig getrocknet. Die Kugelröhre F aus schwer-schmelzbarem Glas enthält das gewogene Kupferoxyd; sie wird mit einer Lampe erhitzt. Das Wasser sammelt sich zum grossen Theil in der Kugel G, der Rest wird in der Röhre H durch wasseranziehende Mittel zurückgehalten. Man leitet so lange Wasserstoff durch F, bis alles Kupferoxyd zu rothem metallischen Kupfer reduzirt ist, lässt dann

abkühlen und wägt F für sich und G und H zusammen. Der Gewichtsverlust der Kugel F drückt die Sauerstoffmenge aus, die sich mit Wasserstoff zu Wasser verbunden hat. Die Gewichtszunahme von G und H giebt die Menge des entstandenen Wassers. Der Unterschied zeigt die im Wasser enthaltene Wasserstoffmenge.

Cooke und Richards änderten diese Methode insofern ab, als sie eine gewogene Menge Wasserstoff mittelst trockner Luft über glühendes Kupferoxyd leiteten und das Gewicht des so erzeugten Wassers bestimmten.

Auch aus dem Verhältnisse der spezifischen Gewichte beider Gase und dem Volumverhältnisse, wonach sie sich verbinden, lässt sich die Gewichtzusammensetzung des Wassers berechnen. Nach neueren Bestimmungen (Scott, Leduc, Morley) verbinden sich 2,0027 Raumtheile Wasserstoff mit 1 Raumtheil Sauerstoff zu Wasser; da 1 Liter Sauerstoff 1,4291 g, 1 Liter Wasserstoff 0,08988 g wiegt, so ergiebt sich für ihr Gewichtsverhältniss im Wasser

$$1{,}4291 : 2{,}0027 \,.\, 0{,}08988 = 16 : 2{,}0153.$$

Nach den Ergebnissen dieser Untersuchungen können wir annehmen, dass hundert Theile Wasser aus 88,8 Theilen Sauerstoff und 11,2 Theilen Wasserstoff bestehen.

Einen Ueberblick über die Geschichte dieser wichtigen Untersuchungen giebt Ostwald in seinem Lehrbuche der allgemeinen Chemie, 2 Aufl. (1891) I, 43; vergl. dazu auch die S. 34 erwähnten Abhandlungen von Morley und von Thomsen.

Molekularformel des Wassers. Atomgewichte von Wasserstoff und Sauerstoff.

Nach der sogenannten Avogadro'schen Regel ist das Molekulargewicht des Wassers rund 18,02 und das des Wasserstoffs rund 2,02, wenn das von Sauerstoff zu 32 festgesetzt wird. Ueber die Anzahl der Atome, die zu einem Molekül vereinigt sind, haben wir durch das bisher Besprochene nur den Aufschluss erhalten, dass die Moleküle von Wasserstoff, Sauerstoff, Chlor, Chlorwasserstoff mindestens je zwei Atome enthalten (S. 76). Die im Folgenden erwähnten Thatsachen machen es in sehr hohem Grade wahrscheinlich, dass diese Moleküle aus nicht mehr wie zwei Atomen bestehen und dem Wasser die Molekularformel H_2O zukommt (S. 72).

Ein Raumtheil gasförmigen Wassers enthält halb soviel Sauerstoff, wie der gleich grosse Raumtheil Sauerstoffgas; im gleich

grossen Volum irgend welcher gasförmigen Sauerstoffverbindung ist niemals weniger Sauerstoff gefunden worden. Wir dürfen daraus schliessen, dass im Wassermolekül nur ein Atom Sauerstoff enthalten sei und das Sauerstoffmolekül selbst aus 2 Atomen bestehe.

Andrerseits enthält ein Raumtheil vergastes Wasser eben soviel Wasserstoff, wie der gleich grosse Raumtheil Wasserstoffgas, doppelt so viel wie Chlorwasserstoffgas. Da nun im gleich grossen Raumtheil anderer gasförmiger Verbindungen nie weniger Wasserstoff und Chlor gefunden wird, wie im Chlorwasserstoff, so dürfen wir annehmen, dass dessen Molekül je 1 Atom Wasserstoff und Chlor enthalte, und ferner, dass das Wasserstoffmolekül aus 2 Atomen Wasserstoff, das Wassermolekül aus 1 Atom Sauerstoff und 2 Atomen Wasserstoff bestehe. Derart gelangen wir zu den Seite 80 aufgeführten Atom- und Molekulargewichten, wobei das Atomgewicht des Wasserstoffs von 1,008 auf 1,01 abgerundet ist.

Für derartige Betrachtungen erweist es sich als zweckmässig, einige neue Bezeichnungen einzuführen. Als spezifisches Volum Vs eines Gases haben wir das bezeichnet, was unter normalen Bedingungen von 1 Gramm des Gases eingenommen wird (S. 35). Die Masse eines Stoffes, die durch das Molekulargewicht in Grammen ausgedrückt wird, soll als Grammmolekül oder als Mol bezeichnet werden, 1 Mol Sauerstoff würden demnach 32 g Sauerstoff unter Normalbedingungen sein. Das Volum Vm, welches durch 1 Mol eines Gases vom Molekulargewichte M unter Normalbedingungen eingenommen wird, das Molvolum, ist das spezifische Volum vervielfacht durch das Molekulargewicht

$$Vm = Vs \,.\, M = 22{,}4 \text{ Liter.}$$

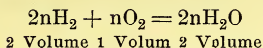
Das Molvolum ist für alle Gase gleich: ein neuer Ausdruck für die sog. Avogadro'sche Regel; es beträgt 22,4 Liter; d. h. 2,02 g Wasserstoff (H_2), 70,9 g Chlor (Cl_2), 36,46 g Chlorwasserstoff (HCl), 32 g Sauerstoff (O_2), 18,02 g gasförmiges Wasser erfüllen unter normalen Bedingungen den Raum von 22,4 Litern. Wegen der Abweichungen der Gase von den Gasgesetzen trifft jedoch dies nur annähernd zu. Das oben Erörterte lässt sich nun so ausdrücken: Da in 22,4 l einer einheitlichen gasförmigen Verbindung nie weniger wie 1,01 g Wasserstoff, 35,45 g Chlor, 16 g Sauerstoff u. s. w. gefunden worden sind, dürfen wir annehmen, dass diese Zahlen die Atomgewichtwerthe ausdrücken.

Nachdem wir so die Molekularformel des Wassers und die Atomgewichte von Sauerstoff und Wasserstoff abgeleitet haben, ziehen wir folgende Schlussfolgerungen:

1) 16,00 Gewichtstheile Sauerstoff erfüllen dasselbe Volum wie 1,01 Gewichtstheile Wasserstoff; da 16,00 Th. Sauerstoff sich mit 2,02 Th. Wasserstoff verbinden, so muss bei der Wasserbildung *1 Volum Sauerstoff* sich mit *2 Volumen Wasserstoff* vereinigen.

2) In gleichgrossen Volumen sind gleichviel Moleküle enthalten; n Moleküle Sauerstoff (O_2) verbinden sich daher mit 2n Molekülen

Wasserstoff (H_2) und bilden 2n Moleküle Wasser, mithin 2 Volume Wasserdampf:



$$2nH_2 + nO_2 = 2nH_2O$$

2 Volume 1 Volum 2 Volume

Demnach verdichten sich *2 Volume Wasserstoff und 1 Volum Sauerstoff zu 2 Volumen Wasserdampf.*

Diese Schlussfolgerungen werden durch folgende Versuche bestätigt:

1) Man zersetzt Wasser durch den galvanischen Strom im Voltameter, oder, geeigneter, im Hofmann'schen Apparate (Fig. 38, Seite 78). Alsdann findet man, dass das Volum des Wasserstoffs doppelt so gross ist, wie das des Sauerstoffs. Das lässt sich auch synthetisch nachweisen. Man führt in eine mit Quecksilber gefüllte Eudiometerröhre (siehe unter Luft) 1 Volum Sauerstoff und 2 Volume Wasserstoff ein und lässt durch das Gemenge einen elektrischen Funken schlagen. Dadurch vereinigen sich beide Gase, indem sie eine geringe Menge flüssigen Wassers bilden: alles Gas ist verschwunden und die Eudiometerröhre füllt sich ganz mit Quecksilber. An Stelle eines Eudiometers lässt sich zu diesem Versuche (wie auch zu vielen ähnlichen) nebenstehender Apparat von Hofmann anwenden (Fig. 47). Er besteht aus einer U-förmigen Glasröhre, deren einer Schenkel oben offen und unten mit einer Abflussröhre versehen ist. Der andere Schenkel ist ein in Cubikzentimeter getheiltes Eudiometer, in dessen oberes Ende zwei Platindrähte eingeschmolzen sind. Ein Hahn gestattet, die Gase ein- und auszulassen. Man füllt die Röhre bis zum Hahne mit Quecksilber und führt in den Eudiometerschenkel 1 Vol. Sauerstoff und 2 Vol. Wasserstoff ein. Aus der seitlichen Röhre lässt man vor dem Ablesen Quecksilber abfliessen, bis es in beiden Schenkeln gleich hoch steht; die abgemessenen Gase befinden sich dann stets unter Atmosphärendruck und ihre Volume sind mit einander vergleichbar.

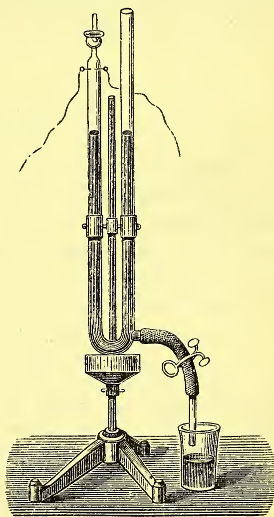


Fig. 47.

2) Um das Volum des gebildeten Wassers in Dampfform zu bestimmen, braucht man nur nach der Explosion das Wasser durch Erhitzen in Dampfform überzuführen. Dazu dient der Apparat Fig. 48. Es ist im Wesentlichen der schon in Fig. 47 abgebildete; nur ist der Eudiometerschenkel oben zugeschmolzen und mit einer weiten Glasröhre umgeben. Durch diese Röhre leitet man die Dämpfe einer Flüssigkeit, die über 100^0 siedet (etwa Toluol, Xylol oder Anilin). Die Flüssigkeit wird im Kolben A zum Sieden gebracht, ihre Dämpfe durchstreichen die Umhüllungsröhre B und werden in dem Schlangenrohr C verdichtet. Nachdem das Gasgemenge von Wasserstoff und Sauerstoff die Temperatur des Dampfes angenommen

hat, d. h. sein Volumen nicht mehr zunimmt, wird es verpufft, dann das Volum des gebildeten Wasserdampfes bestimmt. Man findet so, dass

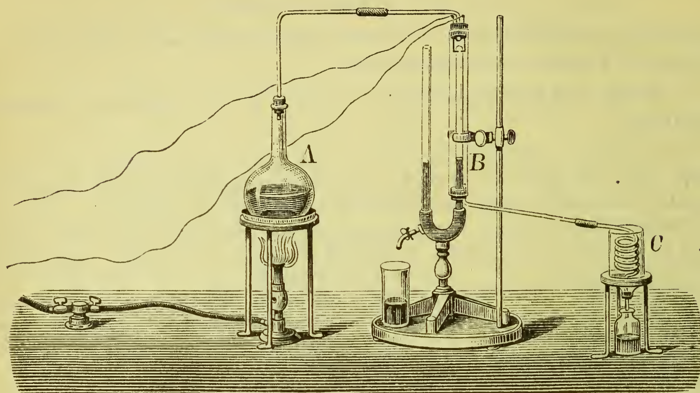


Fig. 48.

das Volum des Wasserdampfes $^2/_3$ des Volums des Gasgemenges beträgt — dass somit aus 3 Volumen Knallgas 2 Volume Wasserdampf entstehen.

---

2. Wasserstoffsuperoxyd.



$H_2O_2 = 34{,}02.$

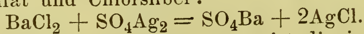
Ausser Wasser bildet Sauerstoff noch eine andere Verbindung mit Wasserstoff: das von Thénard 1818 entdeckte Wasserstoffsuperoxyd. Es entsteht bei der Einwirkung verdünnter Säuren auf einige Superoxyde, wie Natrium-, Calcium- und Baryumsuperoxyd. Gewöhnlich gewinnt man es durch Einwirkung von Salzsäure auf Baryumsuperoxyd:



$$BaO_2 + 2HCl = BaCl_2 + H_2O_2$$

Baryumsuperoxyd Chlorbaryum.

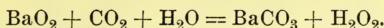
Man trägt Baryumsuperoxyd (oder besser das Hydrat — siehe Baryum), das mit Wasser zu einem Brei angerührt ist, allmählich in kalte, mit 3 Volumen Wasser verdünnte Salzsäure ein. Es entstehen Wasserstoffsuperoxyd und Chlorbaryum, die beide von Wasser gelöst werden. Um das Chlorbaryum aus der Lösung zu entfernen, fügt man zu ihr eine Lösung von Silbersulfat, so lange noch eine Fällung stattfindet. Aus Silbersulfat und Chlorbaryum bilden sich zwei in Wasser unlösliche Körper, Baryumsulfat und Chlorsilber:



$$BaCl_2 + SO_4Ag_2 = SO_4Ba + 2AgCl.$$

Man filtrirt den Niederschlag ab und konzentrirt die jetzt nur Wasserstoffsuperoxyd enthaltende wässerige Lösung (s. u.).

Zur Darstellung von Wasserstoffsuperoxyd kann man auch die Zersetzbarkeit des Baryumsuperoxydhydrates durch Kohlensäure benutzen:



$$BaO_2 + CO_2 + H_2O = BaCO_3 + H_2O_2.$$

Man filtrirt das in Wasser unlösliche Baryumkarbonat ab und konzentrirt die Lösung.

Am zweckmässigsten gewinnt man Wasserstoffsuperoxyd durch Eintragen von feuchtem Baryumsuperoxydhydrat in kalte verdünnte Schwefelsäure. Die Reaktion verläuft nach der Gleichung:



$$BaO_2 + SO_4H_2 = SO_4Ba + H_2O_2.$$

Wenn die Schwefelsäure fast neutralisirt ist, filtrirt man die Lösung, fällt aus dem Filtrate die geringe Menge freier Schwefelsäure vorsichtig durch verdünnte Barytlösung, und engt es ein (s. unten). Trockenes käufliches Baryumsuperoxyd ist nicht anwendbar. Sehr leicht erhält man verdünnte Superoxydlösung, wenn man Natriumsuperoxyd (erhalten durch Erhitzen von Natrium in trockner Luft) in verdünnte Weinsäure einträgt.

Durch Abdampfen der verdünnten Wasserstoffsuperoxydlösungen auf dem Wasserbade bei einer 70° nicht übersteigenden Temperatur lässt sich ohne erheblichen Verlust eine etwa 45proz. Lösung darstellen. Durch Ausziehen einer solchen Lösung mit Aether und Verdunsten desselben kann man eine noch stärkere Lösung und schliesslich fast wasserfreies Superoxyd gewinnen.

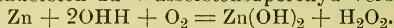
Sehr reines, 99,7 prozentiges Wasserstoffsuperoxyd lässt sich am einfachsten durch Destillation seiner wässerigen Lösung (z. B. der käuflichen 3 prozentigen) unter vermindertem Druck erhalten. Bei 84—85° unter 68 mm Druck oder bei 69,2° und 26 mm Druck destillirt fast wasserfreies Wasserstoffsuperoxyd über [Wolffenstein, Berl. Ber. 27 (1894) II. 3307; Spring, Zeitschrift anorg. Chem. 8 (1895) 424; Brühl, Berl. Ber. 28 (1895) II. 2847].

Ausser durch Umsetzung von Metallsuperoxyden entsteht Wasserstoffsuperoxyd noch vielfach auf andere Weise (obgleich nur in geringer Menge). So bildet es sich häufig bei langsamen Oxydationen, wobei zuweilen auch Ozon entsteht. Lässt man mit Wasser übergossenen Phosphor sich an der Luft oxydiren (s. S. 87), so findet sich im Wasser etwas Wasserstoffsuperoxyd, während die Luft Ozon enthält. Schüttelt man in einer mit Luft gefüllten Flasche Zink mit Wasser oder verdünnter Schwefelsäure, so entsteht Wasserstoffsuperoxyd, das durch weitere Einwirkung des Zinks wieder zerstört wird. Schüttelt man Zinkamalgam bei Gegenwart von Kalkmilch mit Kalilauge, so schlägt sich sofort Calciumsuperoxyd CaO_2 nieder. Ebenso verhalten sich Kupfer, Blei, Eisen und andere Schwermetalle beim Schütteln mit verdünnter Schwefelsäure, ferner viele organische Stoffe, wie Pyrogallol und Gerbsäure, bei ihrer Oxydation an

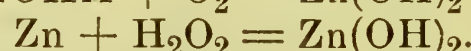
der Luft. Auch bei Verbrennungen entsteht häufig in geringer Menge Wasserstoffsuperoxyd (und Ozon), wenn man die Flamme rasch abkühlt — so bei der Berührung einer Wasserstoff- oder Kohlenoxydflamme mit Wasser; vergl. Traube, Berl. Ber. **26** (1893), II, 1471, 1476.

Diese Bildung von Wasserstoffsuperoxyd (und Ozon) erklärt sich wohl dadurch, dass bei den Oxydationen Sauerstoffmoleküle gespalten werden; die Sauerstoffatome oxydiren in statu nascendi eine geringe Menge Wasser zu Superoxyd, und Sauerstoff zu Ozon. Das seltene Auftreten von Ozon ist entweder durch die Schwierigkeit seiner Bildung begründet, oder dadurch, dass es durch die reagirenden Körper (Zink u. a.) leicht zerstört wird — ebenso wie das auch mit dem Superoxyd der Fall ist.

Für die Entstehung von Wasserstoffsuperoxyd durch Oxydation von Wasser scheint sein Auftreten bei der Oxydation von Phosphor, beim Schütteln von Terpentinöl mit Wasser und Luft oder von ozonisirtem Aether mit Wasser zu sprechen. Wahrscheinlich jedoch erfolgt die Bildung von Wasserstoffsuperoxyd bei Oxydationsvorgängen durch Reduktion von Sauerstoff (Hoppe-Seyler und Traube). So kann man annehmen, dass beim Schütteln von Zink (Blei, Eisen) mit Luft und Wasser (oder verdünnter Schwefelsäure) Wasser in der Weise zerlegt wird, dass die Hydroxylgruppe sich mit dem Zink zu Zinkhydroxyd, der freiwerdende Wasserstoff mit Sauerstoff zu Wasserstoffsuperoxyd verbindet:

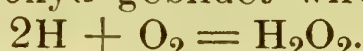


$$Zn + 2OHH + O_2 = Zn(OH)_2 + H_2O_2.$$



$$Zn + H_2O_2 = Zn(OH)_2.$$

Dies wird durch die Elektrolyse des Wassers bestätigt, wobei am negativen Pole (wo Wasserstoff auftritt) beim Durchleiten von Luft oder Sauerstoff Wasserstoffsuperoxyd gebildet wird:



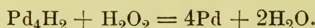
$$2H + O_2 = H_2O_2.$$

Ferner spricht hierfür die Bildung von Wasserstoffsuperoxyd beim Schütteln von Palladiumwasserstoff (S. 37) mit Wasser und Luft (Traube):



$$Pd_4H_2 + O_2 = 4Pd + H_2O_2.$$

Das Superoxyd wird durch überschüssigen Palladiumwasserstoff wieder zerlegt:

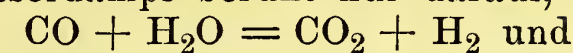


$$Pd_4H_2 + H_2O_2 = 4Pd + 2H_2O.$$

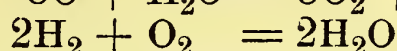
In allen diesen Fällen kann die Bildung des Wasserstoffsuperoxydes durch die Einwirkung von naszirendem Wasserstoff auf Sauerstoff erklärt werden. Es ist jedoch nicht richtig, dass Wasserstoffsuperoxyd stets nur durch Reduktion von molekularem Sauerstoff gebildet wird (s. oben). Besonders beweisend hierfür ist die Entstehung von Wasserstoffsuperoxyd am positiven Pole bei der Elektrolyse von Schwefelsäure. durch Zersetzung der zunächst gebildeten Ueberschwefelsäure $S_2O_8H_2$ (Richarz).

Die Entstehung von Wasserstoffsuperoxyd bei Oxydationen hat zu der Annahme geführt, alle Oxydationen seien durch vorhergehende Bildung von Wasserstoffsuperoxyd bedingt — Oxydationstheorie von Traube. Den Beweis hierfür glaubte man in dem Umstande zu finden, dass verschiedene Oxydationen — so die Verbrennung von Kohlenoxyd mit Sauerstoff zu Kohlendioxyd CO_2 — nur bei Gegenwart von Wasserdampf leicht erfolgen (Dixon). Die Reaktion sollte alsdann nach der Gleichung $CO + 2OHH + O_2 = CO_2 + H_2O + H_2O_2$ verlaufen. Nach genaueren Versuchen ist jedoch die Anwesenheit von Wasserdampf (Feuchtigkeit) nicht unbedingt bei Oxydationen nothwendig. Kohlenoxyd und Sauerstoff verbinden sich auch in völlig trockenem Zustande bei höheren Temperaturen zu Kohlendioxyd. Ihre leichtere Verbindung bei Gegen-

wart von etwas Wasserdampf beruht nur darauf, dass die Umsetzungen



$$CO + H_2O = CO_2 + H_2 \text{ und}$$



$$2H_2 + O_2 = 2H_2O$$

leichter und bei einer niedrigeren Temperatur erfolgen als die unmittelbare Verbindung von Kohlenoxyd mit Sauerstoff: $2CO + O_2 = 2CO_2$ (Lothar Meyer; vgl. S. 96).

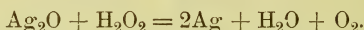
Das durch Destillation unter vermindertem Drucke dargestellte Wasserstoffsuperoxyd ist eine wasserklare, syrupdicke, in dicker Schicht blaue Flüssigkeit, die nicht so leicht wie Wasser benetzt. Sein spez. Gew. bei 15°, auf Wasser derselben Temperatur bezogen, ist 1,49. An der Luft verdunstet es. Auf der Haut ruft es prickelndes Gefühl und weisse Flecken hervor. Es explodirt zuweilen von selbst mit grosser Heftigkeit. Seine wässerige, nicht zu verdünnte Lösung reagirt sauer und schmeckt bitter herb. Gegen Wärmeeinwirkung ist Wasserstoffsuperoxyd durchaus nicht so empfindlich, wie man früher annahm, vorausgesetzt, dass es von alkalisch reagirenden Verbindungen und von festen Körpern jeder Art, auch chemisch ganz unwirksamen, vollkommen frei ist. Es mischt sich in jedem Verhältnisse mit Wasser; Mischungen von der Zusammensetzung $H_2O_2 + H_2O$ und $H_2O_2 + 2H_2O$ erstarren erst weit unter —20°. Beim Erwärmen von Lösungen, die über 40 Proz. Wasserstoffsuperoxyd enthalten, verflüchtigt es sich in reichlichem Maasse und grossentheils unzersetzt mit den Wasserdämpfen (Wolffenstein, s. S. 107).

Starke Lösungen von Wasserstoffsuperoxyd zersetzen sich unter Entwicklung von Sauerstoff ziemlich schnell; verdünnte, etwas angesäuerte Lösungen halten sich länger. Nach Spring erhöhen Körper, welche die Oberflächenspannung der Flüssigkeit vermindern (z. B. Aether, Alkohol), die Haltbarkeit der Lösung, wohingegen Körper, welche die Oberflächenspannung vermehren (z. B. Kalihydrat), den Zerfall des Wasserstoffsuperoxyds beschleunigen. In Folge der leichten Zersetzbarkeit, und da hierbei der Sauerstoff gleichsam in statu nascendi auftritt (S. 46), wirkt Wasserstoffsuperoxyd stark oxydirend. So werden Selen, Chrom, Arsen in die entsprechenden Säuren verwandelt; Schwefelmetalle werden zu schwefelsauren Salzen (PbS zu SO_4Pb) oxydirt; aus Bleiacetatlösung wird braunes Bleisuperoxyd gefällt, das durch überschüssiges Wasserstoffsuperoxyd wieder entfärbt wird (s. unten). Organische Stoffe werden entfärbt und zerstört. Aus Schwefelwasserstoff wird Schwefel, aus Chlorwasserstoff und Jodwasserstoff werden Chlor und Jod abgeschieden: $H_2O_2 + 2HJ = 2H_2O + J_2$. Schweflige Säure wird zu Schwefelsäure oxydirt: $SO_3H_2 + H_2O_2 = SO_4H_2 + H_2O$. Wasserstoff-

superoxyd wirkt demnach ähnlich wie Ozon; beide verlieren leicht ein Atom Sauerstoff, das sich auf andere Körper überträgt.

Auf eine neutrale Lösung von Jodkalium wirkt Wasserstoffsuperoxyd nur sehr langsam ein, während Ozon sofort Jod ausscheidet; fügt man aber zu der Lösung etwas Platinmohr oder Eisenvitriol oder rothe Blutkörperchen (vgl. S. 91), so wird sofort Jod ausgeschieden, und nun färbt sich auf Zusatz von Stärkelösung die Flüssigkeit tiefblau.

In allen diesen Fällen wirkt Wasserstoffsuperoxyd oxydirend. Einige Körper dagegen werden durch das Superoxyd reduzirt, unter Entwicklung von Sauerstoff; es sind das einige wenig beständige Oxyde, Superoxyde und die höchsten Sauerstoffverbindungen mancher Metalle, wie Uebermangansäure und Chromsäure. Ebenso werden Silberoxyd, Quecksilberoxyd, Goldoxyd unter lebhafter Sauerstoffentwicklung zu den entsprechenden Metallen reduzirt:



$$Ag_2O + H_2O_2 = 2Ag + H_2O + O_2.$$

Bleisuperoxyd wird zu Bleioxyd:



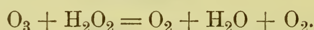
$$PbO_2 + H_2O_2 = PbO + H_2O + O_2.$$

Die rothe Lösung von Kaliumpermanganat (MnO_4K) wird durch Wasserstoffsuperoxyd bei Gegenwart von Säuren entfärbt, indem ein Manganoxydulsalz entsteht (s. S. 111). Chromsäure und deren Salze werden in Chromoxyd verwandelt:



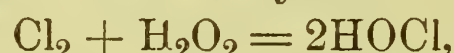
$$2CrO_3 + 3H_2O_2 = Cr_2O_3 + 3H_2O + 3O_2.$$

Aehnlicher Weise zersetzen sich Ozon und Wasserstoffsuperoxyd allmählich zu Wasser und Sauerstoff:



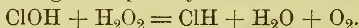
$$O_3 + H_2O_2 = O_2 + H_2O + O_2.$$

Chlor wird in wässeriger Lösung durch Wasserstoffsuperoxyd zuerst zu unterchloriger Säure oxydirt:



$$Cl_2 + H_2O_2 = 2HOCl,$$

die durch überschüssiges Superoxyd wieder reduzirt wird:



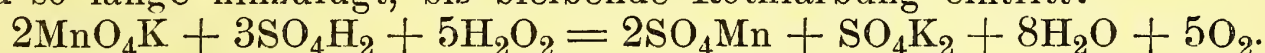
$$ClOH + H_2O_2 = ClH + H_2O + O_2.$$

Durch viele Körper, namentlich durch fein zertheilte, erleidet das Wasserstoffsuperoxyd eine Zersetzung in Wasser und Sauerstoff, ohne dass diese Körper selbst verändert werden; so z. B. durch Gold, Platin, Silber, Mangansuperoxyd, Kohle. Chemische Wirkungen, wobei einer der reagirenden Körper augenscheinlich keine Veränderung erleidet, nennt man *katalytische* (*καταλύω*, ich löse auf); vergl. S. 109. In vielen Fällen erklären sie sich durch die vorübergehende Bildung von Zwischenprodukten, die dann auf einander einwirken. So kann man annehmen, dass sich bei der Einwirkung von Silber und Gold auf Wasserstoffsuperoxyd zuerst Oxyde bilden,

die dann durch das Superoxyd auf die oben erwähnte Weise wieder reduzirt werden. Vergl. S. 91.

Nachweis des Wasserstoffsuperoxyds. Jodkalium wird durch Wasserstoffsuperoxyd nur langsam zersetzt; bei Gegenwart von Eisenvitriol jedoch scheidet sich sofort Jod aus, durch die Blaufärbung von Stärkekleister erkennbar. Ebenso wird bei Gegenwart von Eisenvitriol Guajakharztinktur sofort blau gefärbt, Indigolösung entfärbt. Am kennzeichnendsten für Wasserstoffsuperoxyd ist folgendes Verhalten: man bringt etwas davon zu einer Chromsäurelösung, fügt Aether hinzu und schüttelt heftig durch; der oben aufschwimmende Aether färbt sich alsdann schön dunkelblau (vgl. Chromsäure). Auch eine stark gewässerte Lösung von Titansäure in Schwefelsäure ist ein empfindliches Reagens, indem sie durch Spuren von Wasserstoffsuperoxyd orangegelb gefärbt wird; diese Reaktion kann auch bei Gegenwart von Ueberschwefelsäure Anwendung finden.

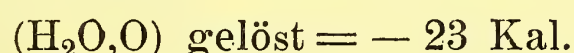
Quantitativ bestimmt man das Wasserstoffsuperoxyd mittelst einer Kaliumpermanganatlösung von bekanntem Gehalte (siehe Mangan), die man der mit Schwefelsäure versetzten Lösung von Wasserstoffsuperoxyd so lange hinzufügt, bis bleibende Rothfärbung eintritt:



$$2MnO_4K + 3SO_4H_2 + 5H_2O_2 = 2SO_4Mn + SO_4K_2 + 8H_2O + 5O_2.$$

Oder man schüttelt die auf Wasserstoffsuperoxyd zu prüfende Lösung (Regenwasser) in einem Stöpselglase mit fünfprozentiger Jodkaliumlösung und etwas Stärkekleister, lässt einige Stunden stehen und bestimmt das ausgeschiedene Jod kolorimetrisch (Schöne).

Thermochemisches Verhalten. Der grossen Reaktionsfähigkeit des Wasserstoffsuperoxydes, seinen Bildungsweisen und Umsetzungen entsprechen seine thermochemischen Beziehungen. Aehnlich dem Ozon (s. S. 90), ist das Wasserstoffsuperoxyd im Vergleich zum Wasser eine endothermische Verbindung, d. h. es enthält mehr Energie als dieses:



$$(H_2O,O) \text{ gelöst} = -23 \text{ Kal.}$$

Es entsteht aus Wasser unter Energiezufuhr; es kann daher nur schwierig und ausnahmsweise durch Oxydation von Wasser gebildet werden und geht leicht wieder in das beständigere Wasser über. Die Oxydationen mittelst Wasserstoffsuperoxyd verlaufen desshalb, ähnlich wie beim Ozon, weit lebhafter als die mittelst freien Sauerstoffs, weil dabei 23 Kalorien mehr entwickelt werden.

Aus Baryumchlorid und verd. Salzsäure entsteht Wasserstoffsuperoxyd unter Wärmeentwicklung: $BaO_2 + 2HCl,Aq = BaCl_2,Aq + H_2O_2 \ldots + 22$ Kal., ebenso auch aus anderen Superoxyden, wie Kalium-, Calcium- und Zink-superoxyd. Die Superoxyde oder Dioxyde von Blei und Mangan (PbO_2 und MnO_2) geben mit Säuren kein Wasserstoffsuperoxyd, weil sie chemisch anders gebaut sind, wie die oben genannten.

Wasserstoffsuperoxyd findet sich in geringer Menge in der Luft; es ist in fast jedem Regenwasser, häufig auch im Schnee nachzuweisen — nicht aber in natürlichem Thau und Reif. Seine Menge schwankt von 0,05 bis 1 Milligramm im Liter Regenwasser. Seine Entstehung in der Luft ist vielleicht verursacht durch die Einwirkung von Ozon auf Ammoniak, wobei Ammoniumnitrit, Wasserstoffsuperoxyd und Sauerstoff gebildet werden (Carius).

Nach der Analyse sind in Wasserstoffsuperoxyd auf 1,01 Theil Wasserstoff 16 Theile Sauerstoff enthalten; seine einfachste Formel wäre daher HO. Seine Schwerflüchtigkeit wie auch sein chemisches Verhalten machen es jedoch wahrscheinlich, dass sein Molekül grösser ist und durch die Formel H_2O_2 ausgedrückt werden muss. Man nimmt gewöhnlich an, dass das Superoxyd aus zwei mit einander verbundenen Hydroxylgruppen OH besteht: HO_OH.

---

2. Schwefel.

Atom: $S = 32{,}06$. Molekül: $S_2 = 64{,}12$ (über 1000^0).

Schwefel ist sowohl frei wie gebunden in der Natur sehr verbreitet. Gediegener d. h. freier Schwefel kommt in vulkanischen Gegenden vor; namentlich in Sizilien bildet er, mit Gyps, Kalkstein und Mergel gemengt, grosse Ablagerungen. Die Verbindungen des Schwefels mit Metallen heissen Kiese, Blenden und Glanze. In Verbindung mit Sauerstoff und Calcium bildet Schwefel den weitverbreiteten, Gyps genannten, schwefelsauren Kalk. Auch findet er sich in vielen Stoffen des Pflanzen- und Thierreiches, z. B. in den Eiweisskörpern. Bemerkenswerth ist, dass manche Bakterien und Algen Schwefel bis zu einem Viertel ihres Gewichtes in sich aufspeichern.

Der natürliche Schwefel wird in Sizilien entweder in grossen, mit Erde bedeckten Meilern (calcaroni) oder in besonders gebauten Oefen mit Hülfe von überhitztem Wasserdampf ausgeschmolzen. Mancherorts destillirt man ihn auch aus thönernen Gefässen. Der hierbei erhaltene Rohschwefel wird zur Reinigung nochmals aus gusseisernen Retorten destillirt und dann mittelst Holzformen in Stangen gegossen — Stangenschwefel. Kühlt man bei der Destillation die Schwefeldämpfe rasch ab (was in der Weise geschieht, dass man sie in eine geräumige Kammer leitet, wodurch kalte Luft streicht), so verdichten sie sich zu einem feinen gelben Pulver: Schwefelblumen (Flores sulfuris).

Auch durch Erhitzen von Schwefelkies (FeS_2) unter Luftabschluss wird Schwefel gewonnen.

Beträchtliche Schwefelmengen werden aus der zur Reinigung des Leuchtgases verwendeten Laming'schen Masse (Eisenhydroxyd, Kalkhydrat und Sägespähne; sie enthält schliesslich Schwefeleisen und Schwefel), sowie auch bei der Sodadarstellung nach Le Blanc erzeugt (s. Soda).

Der freie Schwefel tritt in mehreren allotropischen Arten auf (vgl. S. 90).

1) Der gewöhnliche oder rhombische Schwefel kommt in der Natur in schön ausgebildeten rhombischen Pyramiden (S. 24) vor. Er ist blassgelb, hart und sehr spröde; beim Reiben wird er negativ elektrisch. Sein spezifisches Gewicht beträgt 2,07. In Alkohol und Aether ist er schwer löslich, ziemlich leicht in Kohlenwasserstoffen und ätherischen Oelen, am leichtesten in Schwefelchlorür (S_2Cl_2) und Schwefelkohlenstoff (CS_2); vom letzten lösen 100 Theile bei 22° 46 Theile Schwefel. Beim langsamen Verdunsten der Lösungen krystallisirt der Schwefel in durchsichtigen, glänzenden rhombischen Pyramiden. Er schmilzt bei 114,5° zu einer gelben, beweglichen Flüssigkeit, die bei stärkerem Erwärmen dunkel und dick und bei 250° so zähe wird, dass sie sich nicht mehr aus dem Gefässe ausgiessen lässt. Ueber 300° wird der Schwefel wieder dünnflüssig, siedet bei 448° und verwandelt sich in einen braungelben Dampf.

2) Der prismatische oder monokline Schwefel bildet sich aus dem rhombischen, wenn man diesen bis zu seiner Schmelztemperatur erhitzt. Geschmolzener Schwefel erstarrt gewöhnlich monoklinisch (aus überschmolzenem Schwefel krystallisiren bei 90° rhombische Krystalle). Am besten erhält man die monoklinen Krystalle auf folgende Weise. Man schmilzt Schwefel in einem thönernen Tiegel, lässt ihn langsam erkalten, bis sich eine Kruste gebildet, stösst dann die Kruste durch und giesst den flüssig gebliebenen Schwefel aus. Man findet alsdann die Wände des Tiegels mit langen, etwas biegsamen, durchscheinenden, bräunlich gelben Nadeln oder Prismen des monoklinen Systems bedeckt. Dieselben monoklinen Krystalle erhält man, wenn man eine gesättigte Lösung von Schwefel in Schwefelkohlenstoff in eine Glasröhre einschmilzt, auf 100° erhitzt und dann allmählich erkalten lässt; hierbei scheiden sich zuerst monokline Prismen, später bei niederer Temperatur rhombische Pyramiden aus. Die derart dargestellten monoklinen Krystalle sind fast farblos und ganz durchsichtig.

Aus der übersättigten Lösung von Schwefel in Benzin lassen sich nach Belieben rhombische oder monokline Krystalle erhalten, wenn man kleine Splitter der entsprechenden Krystalle in die Lösung einträgt.

Der monokline Schwefel hat ein geringeres spezifisches Gewicht (= 1,96) und schmilzt erst bei 120⁰. Er löst sich in denselben Lösungsmitteln wie der rhombische Schwefel. Die monokline Modifikation ist wenig beständig; die durchsichtigen Prismen und Nadeln werden bei gewöhnlicher Temperatur unter Wärmeentwicklung undurchsichtig, blassgelb und spezifisch schwerer und gehen in ein Gefüge von Pyramiden der rhombischen Art über, welches die äussere Form der Prismen beibehält. Aehnlich verhält sich der Stangenschwefel: die frisch gegossenen Stangen bestehen aus monoklinen Säulen, gehen aber mit der Zeit, indem sie ihr spezifisches Gewicht ändern, in die rhombische Art über.

3) Der weiche, plastische Schwefel scheint aus zwei Modifikationen zu bestehen. Man erhält ihn als eine weiche, plastische Masse von gelbbrauner Farbe und dem spez. Gew. 1,92, wenn man Schwefel auf 230⁰ erhitzt und dann in dünnem Strahl in kaltes Wasser giesst. Nach einigen Tagen erhärtet er, indem er sich zum Theil in rhombischen Schwefel verwandelt. Bei 95⁰ geht die Umwandlung sofort unter beträchtlicher Wärmeentwicklung vor sich. Behandelt man den plastischen Schwefel mit Schwefelkohlenstoff, so löst er sich nur theilweise; es hinterbleibt ein amorphes Pulver, das in Schwefelkohlenstoff unlöslich ist — amorpher unlöslicher Schwefel; da er bei 100⁰ wieder in rhombischen übergeht, so muss man natürlich den geschmolzenen Schwefel schnell abkühlen, um viel davon zu erhalten. Derselbe entsteht auch durch Einwirkung von Licht auf gelösten oder geschmolzenen Schwefel, wie auch durch Zersetzen der Halogenverbindungen des Schwefels mit Wasser. Die durch rasches Abkühlen von Schwefeldampf erhaltenen Schwefelblumen sind ebenfalls grösstentheils in Schwefelkohlenstoff unlöslich.

Giesst man zu einer Lösung von Mehrfach-Schwefelkalium oder -Schwefelcalcium Salzsäure, so scheidet sich Schwefel als feines weisses, Schwefelmilch (*Lac sulfuris*) genanntes Pulver aus:



$$K_2S_5 + 2HCl = 2KCl + H_2S + 4S.$$

Es ist amorph, in Schwefelkohlenstoff löslich und geht allmählich in rhombischen Schwefel über.

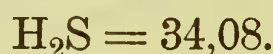
Das Bestehen dieser verschiedenen Arten von Schwefel kann man, ähnlich wie die von gewöhnlichem Sauerstoff und Ozon, durch die Annahme erklären: die Moleküle des Schwefels beständen nicht unter allen Umständen aus der nämlichen Anzahl von Atomen. Dafür spricht das Verhalten des Schwefeldampfes, insofern seine Dichte bei 500⁰ zu 192 ($O_2 = 32$) gefunden worden ist. Mit steigender Temperatur nimmt die Dampfdichte stetig ab, wird erst bei etwa 1000⁰

konstant und beträgt dann 64. Da aber, wie wir sehen werden, das Atomgewicht des Schwefels nahezu 32 ist, so folgt daraus, dass bei 1000° die Moleküle Schwefel aus zwei Atomen bestehen ($S_2 = 64 = 2 \times 32$). Bei niederen Temperaturen scheint der Schwefeldampf aus Molekülen zu bestehen, die mehr wie zwei Atome enthalten; so entspricht die bei 500° gefundene Dichte 192 einem Molekül S_6; der Schwefeldampf besteht alsdann aus Molekülen, die durchschnittlich 6 Atome enthalten. Bei höherer Temperatur zerfallen die atomreichen Moleküle in normale, 2-atomige; diese Dissoziation beginnt bei 700° und ist bei 1000° vollständig (vergl. S. 98). Da somit die Schwefelmoleküle bei sehr hoher Temperatur aus zwei, bei weniger hoher aus mehr Atomen bestehen, so können wir annehmen, dass im flüssigen und festen Zustande die Moleküle noch atom-reicher sind, und dass sich die verschiedenen allotropischen Arten des Schwefels durch die Anzahl der Atome von einander unterscheiden, die in ihren Molekülen enthalten sind. Aehnlich wie Schwefel zeigen auch andere feste Metalloïde, z. B. Selen, Phosphor, Arsen, Kohlenstoff, Silicium, Allotropie. Wir haben bis jetzt kein Mittel, die Molekulargrösse der Elemente im flüssigen und festen Zustande zu bestimmen; es spricht aber vieles dafür, dass die erwähnten Elemente im freien Zustand aus sehr atomreichen Molekülen bestehen. Eine andere Erklärung der Allotropie werden wir bei Besprechung der verschiedenen Phosphorarten kennen lernen.

Chemische Eigenschaften. Seinem chemischen Verhalten nach ist der Schwefel dem Sauerstoff sehr ähnlich; gleich ihm verbindet er sich direkt mit den meisten Elementen. Er entzündet sich an der Luft bei 260° und verbrennt mit lichtschwacher bläulicher Flamme zu gasförmigem Schwefeldioxyd (SO_2). Diese Vereinigung von Schwefel mit Sauerstoff zu Schwefeldioxyd findet allmählich schon gegen 180° statt, wobei im Dunkeln eine weisse Phosphoreszenzflamme wahrnehmbar ist. Fast alle Metalle verbinden sich mit Schwefel zu Schwefelmetallen oder Sulfiden. Reibt man Quecksilber mit Schwefelblumen und Wasser zusammen, so erhält man schwarzes Schwefelquecksilber. Ein feuchtes Gemenge von Eisenfeile und Schwefel erglüht nach einiger Zeit. Kupfer und Eisen verbrennen in Schwefeldampf.

Die Schwefelverbindungen ähneln den Sauerstoffverbindungen; sie entsprechen ihnen vielfach im chemischen Verhalten, besonders aber in der Zusammensetzung, wie folgende Formeln zeigen:

H_2O	Wasser	H_2S	Schwefelwasserstoff
KOH	Kaliumoxydhydrat	KSH	Kaliumsulfhydrat
BaO	Baryumoxyd	BaS	Baryumsulfid
CO_2	Kohlendioxyd	CS_2	Schwefelkohlenstoff
CO_3K_2	Kaliumkarbonat	CS_3K_2	Kaliumthiokarbonat.



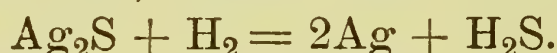
Verbindungen des Schwefels mit Wasserstoff.

1. Schwefelwasserstoff.

$H_2S = 34{,}08.$

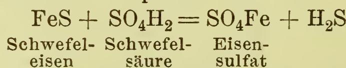
Schwefelwasserstoff kommt in der Natur hauptsächlich in vulkanischen Gasen und in den sogenannten Schwefelwässern (s. S. 95) vor. Er entsteht stets bei der Fäulniss organischer Massen aus den darin enthaltenen schwefelhaltigen Verbindungen, besonders den Eiweissstoffen; hierbei werden auch Sulfate, z. B. Gyps, unter Bildung von Schwefelwasserstoff reduzirt. Daher sein Vorkommen in faulen Eiern, Kloaken, Aborten u. s. w.

Aus seinen Bestandtheilen bildet sich der Schwefelwasserstoff, obgleich in geringer Menge, wenn Wasserstoffgas durch siedenden Schwefel geleitet wird, oder wenn man Schwefeldämpfe mit Wasserstoff gemengt bei 500° über poröse Körper (wie Bimstein, Ziegel) streichen lässt. Manche Schwefelmetalle werden in der Glühhitze durch Wasserstoff reduzirt, wobei sich Schwefelwasserstoff bildet:



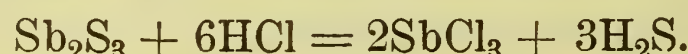
$$Ag_2S + H_2 = 2Ag + H_2S.$$

Zur Darstellung von Schwefelwasserstoff lässt man Säuren auf Schwefelmetalle einwirken. Gewöhnlich wendet man Schwefeleisen und verdünnte Schwefelsäure an; alsdann findet die Einwirkung schon bei gewöhnlicher Temperatur statt:



$$\underset{\text{Schwefeleisen}}{FeS} + \underset{\text{Schwefelsäure}}{SO_4H_2} = \underset{\text{Eisensulfat}}{SO_4Fe} + H_2S$$

Dies kann im Apparate von Kipp (S. 31) oder in einem der S. 32 abgebildeten ausgeführt werden. Dem so dargestellten Schwefelwasserstoff ist gewöhnlich auch Wasserstoff beigemengt, weil das Schwefeleisen fast immer auch metallisches Eisen enthält. Reinen Schwefelwasserstoff gewinnt man durch Erhitzen von Schwefelantimon mit konz. Salzsäure:

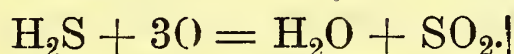


$$Sb_2S_3 + 6HCl = 2SbCl_3 + 3H_2S.$$

Eigenschaften. Schwefelwasserstoff ist ein farbloses, wie faule Eier riechendes Gas; in grösserer Menge eingeathmet wirkt er betäubend und sehr giftig. Er verdichtet sich bei mittlerer

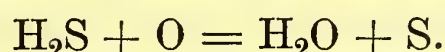
Temperatur unter dem Druck von 17 Atmosphären (unter gewöhnlichem Drucke bei -74^0) zu einer farblosen Flüssigkeit vom spezifischen Gewichte 0,9, die unter 760 mm Druck bei $-63{,}5^0$ siedet und bei -91^0 zu einer weissen krystallinischen Masse erstarrt. Er ist 1,18 mal schwerer wie Luft. 1 Vol. Wasser löst 3—4 Vol. des Gases; die Lösung, die alle chemischen Eigenschaften des gasförmigen Schwefelwasserstoffs besitzt, wird Schwefelwasserstoff-Wasser genannt.

An der Luft entzündet, brennt Schwefelwasserstoff mit bläulicher Flamme, indem Wasser und Schwefeldioxyd entstehen:



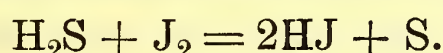
$$H_2S + 3O = H_2O + SO_2.$$

Bei ungenügendem Luftzutritt, oder wenn man die Flamme durch Einführung eines kalten Körpers abkühlt, verbrennt nur der Wasserstoff, während der Schwefel sich in freiem Zustand ausscheidet, ein Verhalten, das bei der technischen Gewinnung von Schwefel aus Sodarückständen verwerthet wird (s. Soda). Derart wird wässriger Schwefelwasserstoff durch den Luftsauerstoff schon bei gewöhnlicher Temperatur nach und nach zersetzt, wobei sich Schwefel als feines Pulver abscheidet:



$$H_2S + O = H_2O + S.$$

Aehnlich wie Sauerstoff wirken auch Halogene; es bilden sich Halogenwasserstoffe unter Ausscheidung von Schwefel:

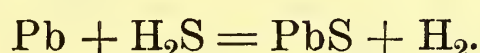


$$H_2S + J_2 = 2HJ + S.$$

Diese Reaktion, die überdies nur bei Gegenwart von Wasser eintritt, dient zur Darstellung von Jodwasserstoff (S. 59).

In Folge seiner leichten Oxydirbarkeit wirkt der Schwefelwasserstoff als Reduktionsmittel: er entzieht sauerstoffreichen Verbindungen einen Theil desselben. So werden Chromsäure, Mangansäure, Salpetersäure zu niederen Oxydationsstufen reduzirt. Giesst man in ein Gefäss, das mit trocknem Schwefelwasserstoffgas gefüllt ist, etwas rauchende Salpetersäure, so entzündet sich das Gemenge mit schwachem Knall.

Schwefelwasserstoff hat schwach saure Eigenschaften; er röthet blaues Lackmuspapier und bildet mit Basen salzartige Verbindungen; er kann daher auch Schwefelwasserstoffsäure genannt werden. Fast alle Metalle scheiden aus ihm Wasserstoff aus unter Bildung von Metallsulfiden:



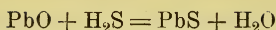
$$Pb + H_2S = PbS + H_2.$$

Mit den Oxyden und Hydroxyden der Metalle bildet Schwefelwasserstoff Metallsulfide und Metallhydrosulfide (Sulfhydrate):



$$KOH + H_2S = KSH + H_2O$$

Kalium-
hydrosulfid



$$PbO + H_2S = PbS + H_2O$$

Blei-sulfid

Man kann daher die Schwefelmetalle, ähnlich wie die Halogenmetalle, als Salze, und zwar als solche der Schwefelwasserstoffsäure betrachten. Da die Schwefelverbindungen vieler Elemente in Wasser und verdünnten Säuren unlöslich sind, so werden sie aus den Lösungen dieser Elemente durch Schwefelwasserstoff gefällt:



$$SO_4Cu + H_2S = CuS + SO_4H_2$$

Kupfer-sulfat — Kupfer-sulfid — Schwefel-säure.

Diese Niederschläge dienen durch ihre verschiedene Färbung (z. B. Schwefelkupfer — schwarz, Schwefelcadmium — gelb, Schwefelantimon — orange) zur Erkennung der entsprechenden Metalle. Papier, das mit Bleisalzlösung getränkt ist, wird durch Schwefelwasserstoff sofort unter Bildung von Schwefelblei geschwärzt — empfindliche Probe auf Schwefelwasserstoff.

Thermochemisches Verhalten. Schwefelwasserstoff ist eine schwach exothermische Verbindung. Bei der Vereinigung von gasförmigem Wasserstoff mit amorphem Schwefel zu Schwefelwasserstoff würden, wie man durch Rechnung findet, 4,7 Kal. entwickelt werden. Die Lösungswärme des gasförmigen Schwefelwasserstoffs in viel Wasser beträgt +4,6 Kal., so dass die Bildungswärme des Schwefelwasserstoffs in verdünnter wässeriger Lösung im Ganzen 9,3 Kal. beträgt:

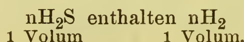


$$(H_2, S\text{—Gas}) = 4{,}7 \quad (H_2S, Aq) = 4{,}6 \quad (H_2, S, Aq) = 9{,}3.$$

Entsprechend seiner geringen Bildungswärme entsteht der Schwefelwasserstoff nur schwierig durch direkte Vereinigung der Elemente und kann durch Hitze leicht wieder gespalten werden; dem entspricht auch sein chemisches Verhalten (s. S. 123).

Molekularformel des Schwefelwasserstoffs. Atomgewicht des Schwefels. Aehnliche Ueberlegungen wie die, welche uns zu der Molekularformel H_2O für Wasser geführt haben, führen uns für Schwefelwasserstoff zu der Formel H_2S. Ihr entspricht die Dichte, der analytische Befund, der Umstand, dass im gleichgrossen Volum irgend welcher schwefelhaltigen gasförmigen Verbindung nie weniger Schwefel gefunden worden ist, wie in Schwefelwasserstoff. Der Atomgewichtswerth für Schwefel wird demnach 32,06. Vergl. S. 103.

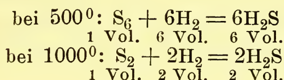
Aus der Molekularformel H_2S lässt sich schliessen, dass der in 1 Volum Schwefelwasserstoff enthaltene Wasserstoff im freien Zustande dasselbe Volum erfüllt:



$$nH_2S \text{ enthalten } nH_2$$

1 Volum — 1 Volum.

Dieser Schluss wird durch folgenden Versuch bestätigt. In eine gebogene, mit Quecksilber gefüllte Glasröhre (s. S. 79 Fig. 41) bringt man trockenes Schwefelwasserstoffgas, führt dann in die Krümmung der Röhre ein Stückchen metallisches Zinn ein und erhitzt mit einer Lampe. Der Schwefel des Schwefelwasserstoffs verbindet sich alsdann mit dem Zinn zu festem Schwefelzinn, während der Wasserstoff frei wird; sein Volum ist genau gleich dem Volum des angewandten Schwefelwasserstoffs. Die mit dem Wasserstoff (2 Th.) verbundene Menge Schwefel (32 Th.) würde in Gasform bei 1000^0 (wo die Gasdichte = 64, s. S. 115) genau das halbe Volum des Wasserstoffs betragen, bei 500^0 aber, wo die Gasdichte des Schwefels die dreifache ist, $^1/_6$ Volum des Wasserstoffs. Molekular geschrieben haben wir:

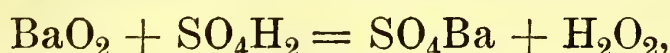


$$\text{bei } 500^0\text{: } \underset{1\text{ Vol.}}{S_6} + \underset{6\text{ Vol.}}{6H_2} = \underset{6\text{ Vol.}}{6H_2S}$$

$$\text{bei } 1000^0\text{: } \underset{1\text{ Vol.}}{S_2} + \underset{2\text{ Vol.}}{2H_2} = \underset{2\text{ Vol.}}{2H_2S}$$

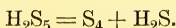
Wasserstoffsupersulfid.

So wie bei Einwirkung von Säuren auf verschiedene Superoxyde Wasserstoffsuperoxyd entsteht, so bildet sich aus einigen Metallsupersulfiden, gewöhnlich Metallpolysulfide genannt, Wasserstoffsupersulfid. Hierfür kommen wesentlich in Betracht die Metalle Kalium und Natrium, von denen jedes 4 Polysulfide liefert. Vom Natrium z. B. kennen wir ausser dem gewöhnlichen Sulfid Na_2S die Verbindungen Na_2S_2, Na_2S_3, Na_2S_4, Na_2S_5 (zweifach-, dreifach- u. s. f. Schwefelnatrium). Man hat lange Zeit hindurch geglaubt, dass die Zersetzung dieser Polysulfide durch verdünnte Säuren in ähnlicher Weise wie die des Baryumsuperoxydes durch verdünnte Schwefelsäure verlaufe:



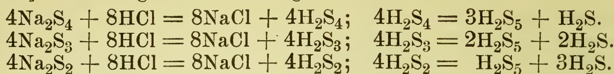
$$BaO_2 + SO_4H_2 = SO_4Ba + H_2O_2,$$

dass also jedem Polysulfid ein Wasserstoffpolysulfid entspreche. Hierfür sprach auch der Umstand, dass von dem Alkaloïd Strychnin eine krystallisirende Verbindung mit H_2S_3, von Brucin eine solche mit H_2S_2 beschrieben worden war. Nach Untersuchungen von Rebs bildet sich jedoch bei der Zersetzung der verschiedenen Polysulfide wahrscheinlich stets das Wasserstoffpentasulfid H_2S_5, ein hellgelbes, klares, leicht flüssiges Oel von eigenthümlichem Geruch. Sein spez. Gewicht beträgt bei 15^0 1,71. In trockenem Zustand unter Abschluss von Luft zersetzt es sich nur langsam; durch Wasser wird es unter Schwefelwasserstoffentwicklung und Abscheidung von Schwefel rasch zerlegt. Dieselbe Zersetzung erleidet es beim Erwärmen:



$$H_2S_5 = S_4 + H_2S.$$

Die Bildung von Wasserstoffpentasulfid aus Zweifach-, Dreifach- und Vierfach-Schwefelalkalien erklärt sich nach Rebs [vergl. Ann. Chem. (1888) **246**, 354] durch folgende Gleichungen:

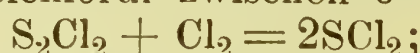


$$4Na_2S_4 + 8HCl = 8NaCl + 4H_2S_4; \quad 4H_2S_4 = 3H_2S_5 + H_2S.$$
$$4Na_2S_3 + 8HCl = 8NaCl + 4H_2S_3; \quad 4H_2S_3 = 2H_2S_5 + 2H_2S.$$
$$4Na_2S_2 + 8HCl = 8NaCl + 4H_2S_2; \quad 4H_2S_2 = H_2S_5 + 3H_2S.$$

Verbindungen des Schwefels mit den Halogenen.

Schwefel bildet mit Chlor drei Verbindungen: SCl_2, SCl_4 und S_2Cl_2, wovon die Letzte technische Anwendung findet.

Zweifach-Chlorschwefel SCl_2 oder **Schwefeldichlorid** wird erhalten, wenn man Schwefelchlorür zwischen 6^0 und 10^0 mit Chlor sättigt:



$$S_2Cl_2 + Cl_2 = 2SCl_2;$$

das überschüssige Chlor entfernt man durch einen Strom von trockenem Kohlensäuregas.

Es ist eine dunkelrothe Flüssigkeit vom spezifischen Gewicht 1,62. Sie kocht bei 64^0 unter theilweiser Zersetzung in Schwefelchlorür und Chlor; dieser Zerfall beginnt schon bei mittlerer Temperatur.

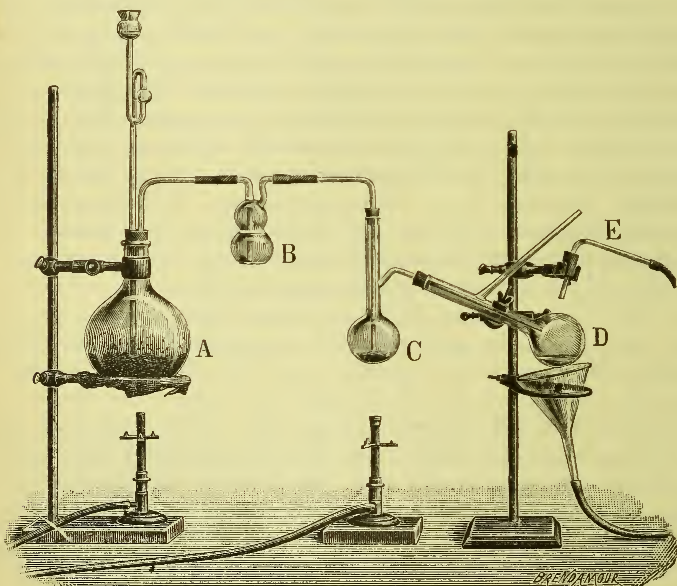


Fig. 49.

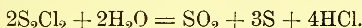
Vierfach-Chlorschwefel SCl_4 oder **Schwefeltetrachlorid** ist nur bei Temperaturen unter 0^0 beständig. Er entsteht beim Sättigen von

Schwefelchlorür (s. u.) mit Chlor bei —20° bis —22°. Die Spaltung $SCl_4 = SCl_2 + Cl_2$ beginnt schon bei —20° und ist bei +6° fast vollständig. Mit einigen Chloriden (wie Zinnchlorid $SnCl_4$, Arsenchlorür $AsCl_3$, Antimonchlorür $SbCl_3$) giebt er krystallinische Verbindungen.

Die beständigste Chlorverbindung des Schwefels ist

Einfach - Chlorschwefel oder **Schwefelchlorür** S_2Cl_2. Man erhält diesen Körper, wenn man trockenes Chlorgas über geschmolzenen Schwefel leitet, der sich in dem Kolben C befindet (Fig. 49). Das Schwefelchlorür destillirt über und verdichtet sich in der Vorlage D; zur Reinigung wird es nochmals destillirt. [Fig. 49 A: Chlorentwicklung; B: Waschflasche; E: Wasserzufluss zum Kühlen.]

Schwefelchlorür ist eine rothgelbe Flüssigkeit von scharfem, die Augen zu Thränen reizendem Geruch; es hat das spez. Gewicht 1,68 und siedet bei 138°. Seine Dampfdichte 135 (Sauerstoff = 32) entspricht der Molekularformel S_2Cl_2. Es raucht stark an der Luft und zersetzt sich mit Wasser in Schwefeldioxyd, Schwefel und Chlorwasserstoff:



$$2S_2Cl_2 + 2H_2O = SO_2 + 3S + 4HCl.$$

Schwefelchlorür löst leicht Schwefel auf; es dient zum Vulkanisiren des Kautschuks.

Brom bildet mit Schwefel ähnliche Verbindungen wie Chlor. **Schwefelbromür** S_2Br_2 ist eine bei 190—200° siedende, rothe Flüssigkeit. Verbindungen von Jod und Schwefel sind nicht mit Sicherheit bekannt.

---

3. Selen.

Atom: Se = 79,1. Molekül: $Se_2 = 158,2$ (bei 1400°).

Selen kommt in der Natur nur selten und in geringer Menge vor, hauptsächlich in einigen schwedischen und böhmischen Schwefelkiesen. Beim Rösten dieser Kiese zur Darstellung von Schwefelsäure setzt sich das Selen im Flugstaube der Kanäle oder im Schlamme der Bleikammern ab (vgl. Schwefelsäure); es wurde darin von Berzelius im Jahre 1817 entdeckt; er nannte es Selen (*σελήνη*, Mond), um seine Beziehung zu dem schon bekannten Tellur (tellus, Erde s. u.) anzudeuten.

Wie Schwefel tritt Selen in allotropischen Arten auf. Das amorphe Selen, durch Reduktion von Selendioxyd (SeO_2) mittelst Schwefeldioxyd (SO_2) (siehe Selendioxyd) erhalten, stellt ein in Schwefelkohlenstoff lösliches, rothbraunes Pulver vom spec. Gew. 4,26 dar. Aus Schwefelkohlenstoff krystallisirt Selen in braunrothen Kryställchen vom spez. Gew. 4,5. Aus der braunrothen Lösung von Selenkalium scheiden sich beim Stehen an der Luft blättrige,

schwarze Selenkrystalle vom spez. Gew. 4,8 ab, die mit Schwefel isomorph und in Schwefelkohlenstoff unlöslich sind. Kühlt man geschmolzenes Selen rasch ab, so erstarrt es zu einer amorphen, glasigen, schwarzen Masse vom spez. Gew. 4,28, die in Schwefelkohlenstoff löslich ist. Erwärmt man amorphes Selen auf 90—100°, so steigt seine Temperatur plötzlich über 200°; es verwandelt sich hierbei in eine krystallinische, dunkelgraue Masse vom spez. Gew. 4,8. Sie besitzt Metallglanz, leitet die Elektrizität und ist in Schwefelkohlenstoff unlöslich. Die nämliche *krystallinische unlösliche* Art erhält man durch langsames Abkühlen von geschmolzenem Selen.

Selen schmilzt bei 217° und siedet gegen 660°, indem es sich in einen dunkelgelben Dampf verwandelt. Die Dampfdichte nimmt bei steigender Temperatur beständig ab (ähnlich wie beim Schwefel) und wird erst bei 1400° konstant. Sie beträgt alsdann 158 d. h. das Molekül Selen besteht bei 1400° aus zwei Atomen ($2 \times 79{,}1 = 158{,}2$).

Selen gleicht in seinem chemischen Verhalten vielfach dem Schwefel. Es verbrennt an der Luft mit röthlich-blauer Flamme zu Selendioxyd SeO_2, unter Verbreitung eines eigenthümlichen, an faulen Rettig erinnernden Geruchs. In konzentrirter Schwefelsäure löst sich Selen mit grüner Farbe, indem selenige und schweflige Säure entstehen:



$$Se + 2SO_4H_2 = SeO_2 + 2SO_2 + 2H_2O.$$

Selenwasserstoff H_2Se entsteht ähnlich wie Schwefelwasserstoff, aus Seleneisen und Salzsäure. Es ist ein farbloses, widrig riechendes Gas von giftiger Wirkung, dessen wässerige Lösung sich an der Luft unter Ausscheidung von freiem Selen trübt.

Mit Chlor bildet Selen die Verbindungen $SeCl_4$ und Se_2Cl_2, die der Zusammensetzung nach zwar im allgemeinen den entsprechenden Schwefelverbindungen ähnlich sind, sich aber von ihnen dadurch unterscheiden, dass das Vierfach-Chlorselen eine feste, unzersetzt sublimirbare Verbindung ist, die erst gegen 200° zu zerfallen beginnt.

---

4. Tellur.

Atom: $Te = 127$; Molekül: $Te_2 = 254$ (bei 1700°)*).

Tellur kommt nur selten vor: entweder gediegen oder in Verbindung mit Metallen — mit Gold und Silber im Schrifterz,

---

*) Das Atomgewicht des Tellurs wurde früher zu 128, dann zu 125 angenommen. Nach dem später darzulegenden periodischen System der

mit Silber und Blei im Tellurblei, mit Wismuth im Tetradymit — hauptsächlich in Siebenbürgen und im Altaïgebirge. Auch in vulkanischen Gebilden der liparischen Insel Vulkano ist es gefunden worden.

Durch schweflige Säure wird es aus der Lösung von telluriger Säure als schwarzes Pulver vom spez. Gewicht 5,9 gefällt. Geschmolzen ist es silberweiss, vollkommen metallglänzend und leitet Elektrizität und Wärme. Es krystallisirt in Rhomboëdern vom spez. Gew. 6,4, schmilzt bei 452° und siedet bei 1390°. An der Luft erhitzt, verbrennt es mit blaugrüner Flamme zu Tellurdioxyd (TeO_2).

Die Dampfdichte des Tellurs ist bei 1400° und 1700° zu ungefähr 254 gefunden worden, entsprechend der Molekularformel Te_2.

Tellurwasserstoff TeH_2, aus Salzsäure und Tellurzink erhalten, ist ein farbloses, sehr giftiges Gas von widrigem Geruch.

Mit Chlor bildet Tellur $TeCl_2$ und $TeCl_4$; mit Brom $TeBr_2$ und $TeBr_4$. Tellurtetrachlorid siedet bei 380°; da seine Dampfdichte der Formel $TeCl_4$ entspricht, ist in ihm das Tellur vierwerthig.

Zusammenstellung der Elemente der Sauerstoffgruppe.

Die Elemente Sauerstoff, Schwefel, Selen und Tellur bilden eine natürliche Gruppe chemisch ähnlicher Körper. Namentlich Schwefel, Selen und Tellur erweisen sich als nah verwandt mit einander, während Sauerstoff, der das niedrigste Atomgewicht besitzt, entfernter steht. Aehnliches gilt unter den Halogenen für Fluor, das ebenfalls von Chlor, Brom und Jod etwas abweicht. Wie die Halogene, so zeigen auch die Elemente der Sauerstoffgruppe eine ihren Atomgewichten entsprechende Abstufung in ihren Eigenschaften:

	O	S	Se	Te
Atomgew.	16,00	32,06	79,1	127.

Mit dem Steigen des Atomgewichts findet auch hier gleichsam eine Verdichtung des Stoffes statt; die Flüchtigkeit vermindert sich, während die spezifischen Gewichte, die Schmelz- und Siedetemperaturen steigen, was aus folgender Tabelle ersichtlich ist:

	Sauerstoff.	Schwefel.	Selen.	Tellur.
Spezif. Gew.	1,124 (bei —181°)	1,95 u. 2,07	4,2 u. 4,8	6,4
Schmelzpunkt	—	114,5°	217°	452°
Siedepunkt	—181°	440°	600°	1390°
Molekulargew.	32,00	64,12	158,2°	254

Elemente sollte es kleiner sein als das des Jod's 126,8 — was auch eine Bestimmung von Brauner ergeben hat. Neuerdings liegen Arbeiten vor, die wieder für das höhere Atomgewicht Te = 127 sprechen. Vergl. Staudenmeyer, Zeitschr. f. anorg. Chem. **10** (1895) 189.

Sauerstoff ist ein schwer verdichtbares Gas, während die anderen Elemente dieser Gruppe bei gewöhnlicher Temperatur fest sind. Man muss hierbei aber in Betracht ziehen, dass bei nicht sehr hohen Temperaturen die Moleküle von Schwefel, Selen und Tellur mehr Atome wie das Sauerstoffmolekül enthalten (vgl. S. 115).

Mit steigendem Atomgewichte werden die Elemente metallähnlich; so zeigt das Tellur und ebenso das krystallinische Selen die physikalischen Eigenschaften eines Metalls. Doch erstreckt sich dies nur auf die physikalischen Eigenschaften; die chemische Natur bleibt die eines Metalloïds.

Die vier Elemente dieser Gruppe verbinden sich in höherer Temperatur mit Wasserstoff zu Verbindungen, deren Zusammensetzung durch die allgemeine Formel MH_2 ausgedrückt werden muss. Bei noch mehr gesteigerter Temperatur zerfallen diese Verbindungen wieder in ihre Bestandtheile. Aber die Aehnlichkeit zwischen Wasser und den Wasserstoffverbindungen von Schwefel, Selen und Tellur beschränkt sich auf die der Formeln; ihrem Wesen nach sind sich diese Verbindungen einander ganz fremd. Dem zu unserem Leben unbedingt nothwendigen Wasser stehen Schwefel-, Selen- und Tellurwasserstoff als gefährliche Gifte unvermittelt gegenüber. Auch muss es Wunder nehmen, dass das einzige gasförmige Element dieser Gruppe, der Sauerstoff, mit Wasserstoff eine bei gewöhnlicher Temperatur flüssige, schon bei 0^0 feste Verbindung giebt, während die Wasserstoffverbindungen der schwer flüchtigen Elemente Schwefel, Selen und Tellur gasförmig und vergleichsweise schwer verdichtbar sind. Zwar haben wir auch bei den Halogenen gesehen, dass die Wasserstoffverbindung des am schwersten verdichtbaren derselben, des Fluors, den höchsten Siedepunkt besitzt; wir haben aber auch als Erklärung hierfür kennen gelernt, dass dem Molekül Fluorwasserstoff der Gasdichte zufolge bei niederen Temperaturen nicht die Formel HFl, sondern H_2Fl_2 zukommt. Auch durch das thermochemische Verhalten unterscheidet sich Wasser scharf von den Wasserstoffverbindungen der drei anderen Elemente. Wie wir schon gesehen haben, ist es eine starke exothermische Verbindung; dagegen vollzieht sich die Bildung von Schwefelwasserstoff aus Wasserstoff und festem Schwefel nur unter sehr geringer Wärmeentwicklung (H_2, S = ung. 4 Kal.) und Selen- sowie Tellurwasserstoff sind sogar endothermische Verbindungen. Wir treffen hier eine ähnliche Abstufung wie bei den Halogenwasserstoffen (s. S. 62), dem entsprechend werden Schwefel-, Selen- und Tellurwasserstoff in wässriger Lösung schon bei gewöhnlicher Temperatur durch Sauerstoff zerlegt; bei höherer Temperatur und hinreichendem Sauerstoff werden daraus die Dioxyde (SO_2, SeO_2) gebildet. Noch leichter als durch Sauerstoff vollzieht sich die Zersetzung durch die Halogene (vergl. S. 117).

Gruppe des Stickstoffs.

Zu dieser Gruppe gehören die Elemente: Stickstoff, Phosphor, Arsen, Antimon und Wismut. Wismut zeigt schon viele

Eigenschaften eines Metalls; so liefert es nicht, wie die 4 anderen Elemente, mit Wasserstoff gasförmige Verbindungen. In Anschluss an Stickstoff besprechen wir die mit ihm in der Luft vorkommenden Gase Argon, Helium, Metargon, Krypton, Xenon und Neon.

1. Stickstoff.

Atom: N = 14,04. Molekül: N_2 = 28,08.

Stickstoff (Nitrogenium) findet sich in freiem Zustande in der Luft, die im Wesentlichen aus einem Gemenge von ungefähr $^4/_5$ Volum Stickstoff und $^1/_5$ Volum Sauerstoff besteht. Gebunden kommt er hauptsächlich in Form von Ammoniak- und Salpetersäureverbindungen vor, sowie in vielen organischen dem Thier- und Pflanzenreich entstammenden Stoffen.

Bis 1894 glaubte man, es sei möglich, Stickstoff aus Luft zu gewinnen, indem man aus ihr den zweiten Hauptbestandtheil, Sauerstoff, entfernt. Man erreicht dies durch Körper, die zwar Sauerstoff aufzunehmen vermögen, aber auf Stickstoff nicht einwirken, z. B. Phosphor, Schwefelleber, alkalische Lösungen von Pyrogallol, glühendes Kupfer. Am einfachsten führt man einen solchen Versuch in folgender Weise aus. In einem auf Wasser schwimmenden Porzellanschälchen entzündet man einige Stücke Phosphor und stülpt eine Glasglocke darüber (Fig. 50). Der Phosphor hört zu brennen auf, sobald er der Luft den Sauerstoff entzogen hat; das durch seine Vereinigung mit Sauerstoff entstandene Phosphorpentoxyd löst sich im Wasser; dieses steigt in der Glocke empor, ein Zeichen, das ein Theil der Luft verschwunden ist. Das Volum des Luftrestes beträgt annähernd $^4/_5$ von dem ursprünglichen. Ein anderes Verfahren besteht darin, dass man Luft durch eine glühende, mit Kupferspähnen gefüllte Röhre leitet, wobei sich das Kupfer mit dem Luftsauerstoff verbindet. Den bei diesen Versuchen übrig bleibenden Theil der Luft betrachtete man als Stickstoff, bis in jenem Jahre Lord Rayleigh und W. Ramsay zur allgemeinsten Ueberraschung nachwiesen, dass der sog. „Luftstickstoff“ ein Gemisch

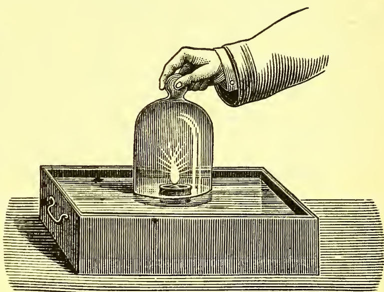
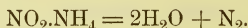


Fig. 50.

von Stickstoff und Argon sei. Neuerdings sind darin auch noch andere, wahrscheinlich elementare Gase aufgefunden worden (s. u.).

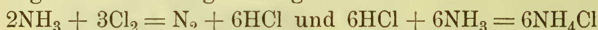
Reiner Stickstoff kann nur aus stickstoffhaltigen chemischen Verbindungen gewonnen werden. Ein einfaches Verfahren ist folgendes. Man erhitzt Ammoniumnitrit (salpetrigsaures Ammoniak NO_2NH_4), in einer kleinen gläsernen Retorte; hierbei zerfällt es in Wasser und Stickstoff:



$$NO_2.NH_4 = 2H_2O + N_2.$$

Es ist bequemer, an Stelle des Ammoniumnitrits ein Gemenge der leicht zugänglichen Salze Kaliumnitrit (NO_2K) und Salmiak (NH_4Cl) anzuwenden; durch doppelte Umsetzung geben sie beim Erhitzen Chlorkalium und Ammoniumnitrit ($NO_2K + NH_4Cl = NO_2.NH_4 + KCl$), das in der angegebenen Weise zerfällt. Um das im Kaliumnitrit gewöhnlich enthaltene freie Alkali zu binden, fügt man etwas Kaliumbichromat hinzu. Am leichtesten lässt sich der Stickstoff durch Erwärmen von 1 Th. Kaliumnitrit, 1 Th. Salmiak, 1 Th. Kaliumbichromat mit 5 Th. Wasser darstellen; um den entwickelten Stickstoff von jeder Spur Sauerstoff zu befreien, leitet man ihn über glühendes Kupfer.

Auch durch Einwirkung von Chlor auf wässeriges Ammoniak lässt sich reiner Stickstoff darstellen. Das Ammoniak ist eine Verbindung von Stickstoff und Wasserstoff. Indem sich das Chlor mit dem Wasserstoff des Ammoniaks zu Salzsäure verbindet, wird Stickstoff in Freiheit gesetzt. Die Salzsäure vereinigt sich mit überschüssigem Ammoniak zu Salmiak (NH_4Cl). Der Vorgang wird durch folgende Gleichungen ausgedrückt:



$$2NH_3 + 3Cl_2 = N_2 + 6HCl \text{ und } 6HCl + 6NH_3 = 6NH_4Cl$$

Man bedient sich dazu des S. 42 abgebildeten Apparates. Das im Kolben entwickelte Chlor wird durch eine Woulff'sche Flasche geleitet, die Ammoniakwasser enthält; der Stickstoff wird über Wasser aufgefangen.

Bei diesem Versuche muss mit der grössten Vorsicht darauf geachtet werden, dass Chlor nicht im Ueberschuss eingeleitet wird, da sonst durch seine Einwirkung auf Salmiak ein äusserst explodirbarer Körper entsteht, der sich in Oeltröpfchen ausscheidet (Chlorstickstoff s. S. 148).

Eigenschaften. Stickstoff ist ein farbloses Gas ohne Geruch und Geschmack; 1 Liter davon wiegt bei 0^0 und 760 mm Druck 1,2507 Gramm, also 0,97 mal soviel wie Luft. Seine kritische Temperatur liegt bei -146^0, der kritische Druck entspricht 35 Atmosphären (s. S. 40). Flüssiger Stickstoff ist farblos, siedet unter 1 Atmosphäre Druck bei -194^0, unter 4 mm Druck bei -225^0 und hat das spez. Gew. 0,885 (bei -194^0); er erstarrt bei -214^0.

Freier Stickstoff ist chemisch sehr unwirksam. Mit nur wenigen Elementen vermag er sich unmittelbar zu verbinden, so mit Sauerstoff und mit Wasserstoff unter dem Einflusse des elektrischen

Funkens; mit Magnesium und einigen anderen Metallen bei höherer, mit Lithium schon bei gewöhnlicher Temperatur. Er unterhält weder das Brennen noch das Athmen; brennende Körper verlöschen, Thiere ersticken darin. Dies beruht jedoch nicht auf einer Eigenschaft des Stickstoffs, sondern auf dem Fehlen von Sauerstoff, dem zum Athmen unentbehrlichen Elemente. Durch seine Anwesenheit in der Luft wird die stark oxydirende Wirkung, die reiner Sauerstoff zeigen würde, gemässigt.

Die atmosphärische Luft.

Die Luft, die den Erdball umgebende Gashülle, die Atmosphäre (*ἀτμός*, Dampf, *σφαῖρα*, Kugel) besteht hauptsächlich aus einem Gemenge von Stickstoff und Sauerstoff; ausserdem enthält sie stets in geringer, wechselnder Menge Wasserdampf und Kohlensäuregas und als zufällige Beimengungen, Spuren anderer Körper (vergl. S. 136). Neuerdings sind in ihr, ebenfalls nur in geringen Mengen, aber als regelmässige Bestandtheile, die Gase *Argon*, *Helium*, *Metargon*, *Neon*, *Krypton* und *Xenon* aufgefunden worden (s. u.). Der Druck, den die Luft ausübt, wird durch die Quecksilbersäule gemessen, der sie das Gleichgewicht hält; die Höhe dieser Barometersäule beträgt auf dem Meeresspiegel bei 0^0 durchschnittlich 760 Millimeter. Da ein Kubikzentimeter Quecksilber rund 13,6 Gramm wiegt, 76 Kubikzentimeter also 1033,6 Gramm, so bezeichnet diese Zahl den Druck, den die Luft auf einen Quadratzentimeter ausübt.

1 Kubikzentimeter Luft wiegt unter normalen Bedingungen nach neuen Bestimmungen 0,00129276 Gramm; 1000 Kubikzentimeter oder 1 Liter also 1,29276 Gramm. Da 1 Liter Wasser 1000 Gramm wiegt, so ist Luft 773 mal leichter als Wasser. Luft ist 14,4 mal schwerer als Wasserstoffgas. Ihre Dichte auf $O_2 = 32$ bezogen ist 28,95. Das spezif. Volum der Luft ist 773,4, d. h. 1 g Luft erfüllt bei 0^0 und 760 mm Druck einen Raum von 773,4 ccm (S. 35 u. 81).

Die Verflüssigung der Luft — oder wenigstens eines Theils derselben — kann nach einer der Seite 39 u. 40 besprochenen Methoden bewirkt werden. Dewar und auch Olszewsky kühlten Luft mit Hilfe von siedendem Aethylen bis dicht unter die kritische Temperatur ab (-140^0) und verflüssigten sie durch gleichzeitige entsprechende Erhöhung des Drucks (75 Atm.). Weniger kostspielig und desshalb für die Technik von grosser Bedeutung ist das andere Verfahren, wobei die Abkühlung benutzt wird, die stark zusammengedrückte Gase bei plötzlicher Druckentlastung erleiden. In sog. „Gegenstrom“-Apparaten, die fast gleichzeitig von Linde (München)

Tripler (New York) und Hampson (London) gebaut worden sind, wird vermittelst eines doppelwandigen Schlangenrohrs das durch plötzliche Ausdehnung abgekühlte Gas geringen Drucks um das entgegengesetzt strömende Gas von hohem Drucke geführt, wodurch schliesslich die Temperatur bis unter die kritische fällt. Flüssige Luft ist farblos; von einer Trübung, die durch feste Kohlensäure veranlasst wird, kann sie mittelst Filtrirens befreit werden. Sie siedet nach Dewar bei — 190⁰, wobei sich zuerst fast reiner Stickstoff entwickelt; das spezifische Gewicht der frisch dargestellten, auf Wasser von 4⁰ bezogen, ist 0,9951. Sie ist sehr viel Sauerstoff-reicher wie die gasförmige; die frisch dargestellte enthält davon 54 Gewichtsprozente, die gasförmige dagegen nur 23; sie trägt desshalb ihren Namen „flüssige Luft" nicht ganz mit Recht. Beim Aufbewahren der verflüssigten Luft nimmt ihr Sauerstoffgehalt zu. Das Aufbewahren geschieht in Dewar'schen Gefässen oder in doppelwandigen Zinn- bez. Holzkannen, deren Mantelraum mit Filz oder Seideabfällen gefüllt ist. Schliesslich enthält sie ungefähr 94 Gewichtsprozente Sauerstoff. Dieser nach und nach sich verstärkende Sauerstoffreichthum verflüssigter Luft beruht darauf, dass unter gewöhnlichem Drucke Stickstoff schon bei — 194⁰, Sauerstoff dagegen erst bei — 184⁰ siedet. Hierdurch ist die für die Technik wichtige Möglichkeit gegeben, aus flüssiger Luft durch Absieden des Stickstoffs fast reinen Sauerstoff herzustellen (s. 83).

Mit flüssiger Luft lassen sich die Wirkungen niederer Temperatur auf die physikalischen Eigenschaften der Körper und auf den Verlauf chemischer Reaktionen sehr gut zeigen. Kohlensäure und Acetylengas erstarren darin; das fest gewordene Acetylen lässt sich anzünden und brennt ab, wie Paraffin. Quecksilber wird neben flüssiger Luft sofort hart und schmiedbar; Alkohol bildet in flüssiger Luft Tropfen, die bald hart und krystallinisch werden. Die Hand kann kurze Zeit ohne Schaden in die Flüssigkeit von — 190⁰ eingetaucht werden, da sie sich sofort mit einer Gashülle umgiebt. Die Farbe vieler Körper ändert sich nach Dewar wesentlich, wenn sie in flüssige Luft getaucht werden: rothes Quecksilberoxyd und -jodid und -sulfid (Zinnober) erscheinen darin gelb; gelbgrünes Urannitrat weiss. Dass chemische Umsetzungen bei der Temperatur der flüssigen Luft nicht oder nur sehr langsam verlaufen, ist bereits besprochen worden (S. 17).

Geschichtliches. Bekanntlich wurde die Luft vormals für ein Element, für einen einfachen Körper gehalten. Doch sind Beobachtungen, die für das Gegentheil sprechen, schon sehr früh gemacht worden. Bereits seit dem 9. Jahrhundert wussten einzelne Chemiker, dass Metalle beim Erhitzen an der Luft, bei der sog. Verkalkung oder Calcination, an

Gewicht zunehmen, und von Einigen wurde dies ganz zutreffend der Aufnahme gewisser Lufttheilchen durch das heisse Metall zugeschrieben. Weil Salpeter gleich der Luft die Verbrennung befördert, vermuthete Hooke (17. Jahrh.), in beiden sei ein der Verbrennung dienlicher Bestandtheil enthalten. Besonders englische Chemiker des 17. Jahrhunderts haben sich mit Untersuchungen in dieser Richtung beschäftigt. Vor Allen ist Mayow zu nennen. Nach ihm verbindet sich das glühende Metall mit dem spiritus nitro-aërus der Luft; er wies nach, dass durch Athmung sowohl wie durch Verbrennung das Volum der über Wasser abgesperrten Luft abnimmt, und dass der Rückstand — verdorbene Luft — weder zum Athmen noch Verbrennen mehr dienlich ist. Doch konnten diese Keime richtiger Erkenntniss unter der Herrschaft eigenthümlicher Ansichten über den Verbrennungsvorgang sich nicht entwickeln. Von ungefähr 1700 ab hatte Becher, ein deutscher Chemiker, die Erscheinung des Verbrennens von einer entweichenden flüchtigen Erde oder einer Art Schwefel hergeleitet. Sein Schüler Stahl entwickelte um 1720 diesen Gedanken zu einer Lehre, die bis in das letzte Drittel des Jahrhunderts fast ausschliesslich Geltung behielt. Den bei der Verbrennung entweichenden Stoff nannte Stahl das Phlogiston (Brennbares). Er übersah, was für die englischen Chemiker Hauptgegenstand der Untersuchung gewesen war: dass das verbrannte Metall an Gewicht zugenommen hat, und erklärte alle verbrennbaren Körper als aus Phlogiston und einem unverbrennbaren Stoffe zusammengesetzt. So Schwefel aus Phlogiston und Schwefelsäure, Eisen aus Eisenoxyd und Phlogiston u. s. w. Beim Verbrennen entweicht das Phlogiston als Flamme, das Unverbrennliche bleibt zurück. Die Reduktion eines Metalloxyds durch ein anderes Metall oder durch einen brennbaren Körper (z. B. Kohle) beruht darnach auf dem Uebergehen des Phlogistons vom reduzirenden zum reduzirten Körper. Daher die Benennungen: Phlogistisiren und Dephlogistisiren. Jenes entspricht einer Reduktion, dieses einer Oxydation. Hierdurch liessen sich, solange nicht genauere Versuche vorlagen, die Erscheinungen bei der Verbrennung mit einiger Wahrscheinlichkeit und besonders dem Augenschein entsprechend erklären. So war Stahl der Schöpfer einer chemischen Theorie, die sich etwas über ein halbes Jahrhundert lang hielt und bei ihrem Falle in den besten Chemikern des Zeitalters Vertheidiger fand. Bayen, ein französicher Chemiker, wies 1774 darauf hin, dass Quecksilberoxyd ohne Zusatz von Phlogiston (d. h. durch Erhitzen ohne Zusatz von Kohle; vergl. S. 4 u. 82) reduzirt wird, wodurch Lavoisier zu seinen Versuchen über die Aufnahme von Luft bei der Verkalkung der Metalle veranlasst wurde. Er liess Zinn in einem grossen luftdicht verschlossenen Kolben schmelzen, dessen Gewicht, ebenso wie das des Zinns, vorher genau bestimmt war. Nachdem das Zinn sich mit einer dicken Haut von Oxyd überzogen hatte, liess Lavoisier den Apparat erkalten und wog ihn dann wieder. Er hatte das nämliche Gewicht wie vorher: aber als er geöffnet wurde, drang Luft ein und er wurde schwerer. Das Zinn hatte also beim Verkalken aus der Luft etwas aufgenommen und nicht, wie die Phlogistontheorie annahm, an sie etwas abgegeben. Um dieselbe Zeit entdeckten Scheele und Priestley den Sauerstoff (s. S. 88), nachdem schon 1742 Rutherford die sog. verdorbene Luft, d. h. den Stickstoff, von neuem beschrieben hatte. Scheele bewies durch eine Reihe von vortrefflichen Versuchen die Zusammensetzung der Luft und die Verschiedenheit von Stickstoff (aër mephiticus) Sauerstoff (aër vitalis) und Kohlensäure (aër aëreum).

Aber er stand ganz auf dem Boden der Phlogistontheorie. Lavoisier war es, der zur selben Zeit die Rolle des Sauerstoffs bei Verbrennungen und Oxydationen klar erkannte und experimentell feststellte; er bewies auch wenig später die elementare Natur des Stickstoffs. Lavoisier nannte den Stickstoff Azote (von ζωή, Leben, mit α-privativum), wovon das deutsche Wort Stickstoff eine Uebertragung ist. Von dem Namen Azote ist das in Frankreich für den Stickstoff gebräuchliche chemische Symbol Az entnommen. Den Namen *Nitrogenium* (wovon das Zeichen N) erhielt der Stickstoff durch Chaptal, weil er einen Bestandtheil des Salpeters (Nitrum) ausmacht. In welcher Weise in der neuesten Zeit wiederum Engländer unsere Kenntnisse von den Bestandtheilen der Luft in ungeahnter Weise erweitert haben, geht aus dem auf S. 125 und 136 gesagten hervor. Vergl. die Darstellung in Berzelius' Lehrbuch der Chemie, V. Aufl. (1843) I, 140.

Die quantitative Zusammensetzung der Luft wird durch die in ihr enthaltene Sauerstoff-, Stickstoff- und Argonmenge ausgedrückt, da ihre übrigen Bestandtheile wechselnd oder normalerweise von sehr geringer Menge sind.

Die Gewichts-Zusammensetzung der Luft wurde von Boussingault und Dumas 1811 durch folgenden Versuch fest-

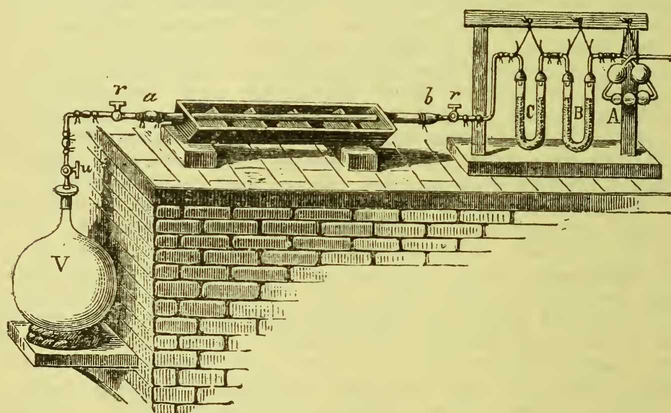


Fig. 51.

gestellt, wobei allerdings Stickstoff und Argon gemeinsam als „Luftstickstoff" gerechnet sind. Ein grosser, ungefähr 20 Liter fassender Ballon V (Fig. 51) wird mit einem Porzellanrohr *a b* verbunden, das mit metallischem Kupfer gefüllt ist. Ballon und Röhre, durch Hähne verschliessbar, sind vorher luftleer gemacht und getrennt gewogen worden. Die gebogenen Röhren A, B, C enthalten Kalihydrat und Schwefelsäure und dienen zur Befreiung der zu analysirenden Luft von Wasserdämpfen, Kohlensäuregas und ande-

ren Beimengungen. Man erhitzt sodann das mit Kupfer angefüllte Porzellanrohr zur Rothglut und lässt durch vorsichtiges Oeffnen der Hähne *u*, *r* und *r'* einen langsamen Luftstrom in den luftleeren Ballon V eintreten. In der Röhre *ab* giebt die gereinigte Luft allen Sauerstoff an das glühende Kupfer ab, welches sich damit zu Kupferoxyd verbindet, so dass in den Ballon V nur Luftstickstoff eintritt. Man schliesst dann die Hähne und wägt wieder Ballon und Porzellanrohr. Die Gewichtszunahme des Rohres *ab* ergiebt die in der Luft enthaltene Sauerstoffmenge, die Gewichtszunahme des Ballons V — die Stickstoffmenge. Auf diese Weise fanden Dumas und Boussingault, dass in 100 Gewichtstheilen Luft enthalten sind:

23,005	Gew.-Th.	Sauerstoff
76,995	„	Luftstickstoff
100,000	Gew.-Th.	Luft.

Da ein Liter Sauerstoff 1,4291, ein Liter Luftstickstoff 1,2571 Gramm wiegt, so ergiebt sich hieraus als Volum-Zusammensetzung der Luft:

20,8	Volum	Sauerstoff
79,2	„	Luftstickstoff
100,0	Volum	Luft.

Auf Sauerstoff = 32 bezogen, ergiebt sich als Dichte der Luft 28,95 (s. S. 35).

Direkt lässt sich das Volumverhältniss zwischen Luftstickstoff und Sauerstoff mittelst eines **Absorptiometers** bestimmen. Man bezeichnet mit diesem Namen eine an einem Ende zugeschmolzene, getheilte Glasröhre. Man füllt die Röhre mit Quecksilber und lässt Luft in sie treten, deren Volum man an den Theilungen abliest. Alsdann führt man in die Röhre durch das Quecksilber mittelst eines Platindrahtes eine Phosphorkugel ein, oder eine Kokskugel, die mit alkalischer Pyrogallollösung getränkt ist. Der Sauerstoff der Luft wird durch den Phosphor oder die Pyrogallollösung verschluckt, und es hinterbleibt nur Stickstoff, dessen Volum an den Theilungen abgelesen wird, wobei man Sorge tragen muss, dass das Quecksilber im Zylinder gleich hoch steht wie im Absorptiometer (Fig. 52).

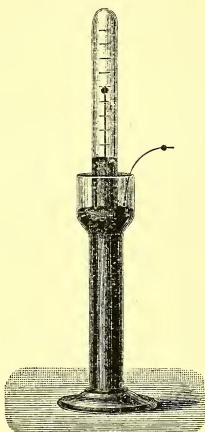


Fig. 52.

Eine grössere Genauigkeit gestattet das eudiometrische Verfahren, wonach man ein gemessenes Volum Luft mit einem ebenfalls gemessenen Volum Wasserstoff mischt und zum Verpuffen bringt. Hierbei vereinigt sich der Sauerstoff der Luft mit einem Theile des Wasserstoffs zu Wasser, wodurch das Volum des Gasgemenges vermindert wird. Aus der Abnahme des Volums lässt sich leicht der Sauerstoffgehalt der Luft berechnen. Nehmen wir an, wir hätten 100 Vol. Luft und 50 Vol. Wasserstoff angewandt und das Volum des zurückbleibenden Gases, unter Berücksichtigung aller Korrektionen (s. S. 133), zu 87,15 gefunden. Es sind dann von den angewandten 150 Volumen des Gasgemenges 62,85 Volume unter Wasserbildung verschwunden. Da nun Wasser durch Vereinigung von 1 Vol. Sauerstoff zu 2 Vol. Wasserstoff entsteht, so sind in den zur Analyse angewandten 100 Volumen Luft $\frac{62,85}{3} = 20,95$ Volume Sauerstoff enthalten. Demnach besteht die Luft (nach den Bestimmungen von Regnault und Bunsen) aus

20,95	Volum	Sauerstoff
79,05	„	Luftstickstoff
100,00	Volum	Luft.



Fig. 53.

Ein Eudiometer (von εὐδία, heiteres Wetter, und μέτρον, Maass, — da man früher an einen Zusammenhang zwischen der Menge des Sauerstoffs in der Luft und dem Wetter glaubte) ist ein Absorptiometer, in dessen geschlossenes Ende zwei Platindrähte eingeschmolzen sind; zwischen diesen springt der die Verpuffung hervorrufende elektrische Funke über (Fig. 53)*).

Zahlreiche Versuche haben ergeben, dass die Zusammensetzung der Luft überall auf der Erdoberfläche annähernd gleich ist; nach den ausgedehnten Versuchen von Kreusler, Hempel, Morley, Rayleigh und Leduc darf man annehmen, sie sei gewöhnlich die folgende:

Stickstoff	78,06	Vol.-Theile		75,5	Gew.-Theile	
Sauerstoff	21,00	„	„	23,2	„	„
Argon	0,94	„	„	1,3	„	„
	100,00	Vol.-Theile		100,0	Gew.-Theile.	

*) Zu näherem Studium der gasanalytischen Methoden dienen die Werke: Rob. Bunsen, Gasometrische Methoden, 2. Aufl. 1877; Walther Hempel, Gasanalytische Methoden, 2. Aufl. 1890; Clem. Winkler, Lehrbuch der technischen Gasanalyse, 2. Aufl. 1892.

Das Messen der Gase. Der Raum, den eine gegebene Gasmasse einnimmt, wird durch den Druck, worunter das Gas steht, durch seine Temperatur und seinen Feuchtigkeitsgrad bestimmt, ausserdem, wenn auch nur in geringem Maasse, durch seine chemische Natur. Um Angaben über Gasräume unter einander vergleichbar zu machen, rechnet man sie nach Uebereinkommen auf die sog. „normalen Bedingungen“ um, die wir schon mehrfach kennen gelernt haben, d. h. man giebt an, welchen Raum das Gas bei 0^0 und 760 mm Barometerstand einnehmen würde. Der Druck, den die Quecksilbersäule eines Barometers bei einer bestimmten Temperatur ausübt, hängt ausser von ihrer Höhe noch von der Intensität der Schwere ab, die sich ihrerseits mit der geographischen Breite und der Meereshöhe ändert. Aus diesem Grunde ist festgesetzt worden, die normalen Bedingungen auf 45^0 geograph. Breite und Meerhöhe zu beziehen. Aus dem Volum v, welches von einem Gas unter dem Drucke p bei t^0 eingenommen wird, berechnet sich nach den Boyle—Gay-Lussac'schen Gesetzen das Normalvolum v_0 (bei 760^0 mm Barometerstand und 0^0) durch die uns bereits bekannte Gleichung: $pv = p_0 v_0 (1 + \alpha t)$ als

$$v_0 = \frac{v \cdot p}{760(1 + \alpha t)}.$$

Diese Beziehung gilt jedoch nur für trockene Gase. Eine gegebene Gasmasse nimmt in trocknem Zustand einen kleineren Raum ein, wie in feuchtem, da die Spannkraft der Wasserdämpfe dem Atmosphärendruck entgegenwirkt. Die Feuchtigkeit kann man in der Weise beseitigen, dass man in das Gas eine mit Schwefelsäure getränkte Kokskugel einführt, welche das Gas austrocknet. Geeigneter ist es jedoch, das Gasvolum in folgender Art zu berichtigen. Man bringt in das zu messende Gas etwas Wasser, um es vollständig mit Wasserdämpfen zu sättigen: hierauf misst man das Gas und berechnet sein Normalvolum nach der oben gegebenen Formel, nachdem man von dem beobachteten Drucke p die Anzahl Millimeter abgezogen hat, welche der Spannkraft des Wasserdampfes bei der gegebenen Temperatur entspricht (S. 94). Bezeichnet man die Spannung des Wasserdampfes bei t^0 mit s (mm Quecksilber), so gelangt man demnach schliesslich zu der Gleichung:

$$v_0 = \frac{v \cdot (p - s)}{760(1 + 0{,}003665 . t)}.$$

Dem Ausdruck der beiden Gasgesetze: $pv = p_0 v_0 (1 + \alpha t)$ lässt sich eine andere Gestalt geben, wenn man die Temperatur nicht vom Schmelzpunkt des Eises aus zählt, sondern vom absoluten Nullpunkte der Temperatur aus, den wir durch folgende Ueberlegung finden. Nach Gay-Lussac wächst für jeden Temperaturgrad aufwärts das Volum um 0,00367 oder $\frac{1}{273}$ des bei 0^0 eingenommenen. Wenn von 0^0 ab die Temperatur erniedrigt wird und das Gay-Lussac'sche Gesetz fortdauernd gültig bleibt, so müsste bei -273^0 das Volum des Gases gleich Null werden. Dieser Temperaturgrad, dem man sich bis auf etwa 30 Grade genähert hat, dient als Nullpunkt für die sog. absolute Temperatur. Sie wird mit dem Buchstaben T bezeichnet; zwischen den Graden nach absoluter Temperatur und den gewöhnlichen Zentesimalgraden besteht die Beziehung $t = T - 273$. Führen wir dies in die obige Gleichung ein, so erhalten wir

$$pv = \frac{p_0 v_0}{273} T$$

oder, wenn wir für $\frac{p_0 v_0}{273} = R$ setzen,

$$pv = R \, . \, T.$$

Die Grösse von R hängt nicht von der chemischen Zusammensetzung des Gases, sondern nur von den für p und v gewählten Maasseinheiten ab. Man kann durch diese Gleichung auch das Avogadro'sche Gesetz zum Ausdruck bringen, wenn man nach Horstmann's Vorschlage, die Räume berücksichtigt, die von molekularen Mengen der Gase eingenommen werden — z. B. den von einem Mol, also 2,02 g Wasserstoff, 32 g Sauerstoff, 70,9 g Chlor, 36,46 g Chlorwasserstoff eingenommenen Raum, der rund 22,4 Liter beträgt (s. S. 104). In diesem Falle wird R für alle Gase gleich. Wird nun das Volum in Kubikzentimetern, der Druck in Grammen auf den Quadratzentimeter gemessen, so wird, da $v = 22400$, $p = 1033{,}6$ (s. S. 127), $T = 273$, $R = 84800$. Der Gesammtausdruck der drei Gasgesetze lautet alsdann

$$pv = 84800 \ T.$$

Wir werden sehen, dass diese Gleichung auch für Lösungen grosse Bedeutung hat.

Das Boyle—Gay-Lussac'sche Gesetz ist kein strenger Ausdruck für das Verhalten der Gase; bei sehr hohen Drucken lassen sie sich weniger zusammenpressen, als dem Boyle'schen Gesetz entspricht. Bei geringeren Drucken dagegen werden die Gase, mit Ausnahme von Wasserstoff, stärker zusammengepresst, als das Boyle'sche Gesetz verlangt. Je höher die Temperatur ist, desto geringer fallen die Abweichungen aus. Von diesen Abweichungen giebt in sehr genügender Weise eine Theorie Rechenschaft, die 1873 durch den Holländer van der Waals aufgestellt worden ist. Bei zunehmender Dichte des Gases wird die Anziehung zwischen den Molekülen des Gases immer stärker und vermindert den nach aussen wirkenden Druck, und zwar ist diese Verringerung dem Quadrate des Volumens der Gasmasse umgekehrt proportional. Der beobachtete Druck vermindert sich demnach gegenüber dem durch das Gesetz verlangten um die Grösse $\frac{a}{v^2}$, wobei a eine Konstante bedeutet, die der Anziehung zwischen den Molekülen, der Kohäsion des Gases entspricht. Andrerseits ist der Raum, der bei grosser Dichte für die Bewegungen der Gasmoleküle übrig bleibt, kleiner als das beobachtete Volum, da hiervon dasjenige abgezogen werden muss, was durch die Moleküle selbst erfüllt wird. Der beobachtete Druck muss also vergrössert, das beobachtete Volum verkleinert in Rechnung gezogen werden. Dies drückt sich in der bereits Seite 41 erwähnten van der Waals'schen Gleichung aus:

$$\left(p + \frac{a}{v^2}\right)(v - b) = RT \text{ oder}$$

$$\left(p + \frac{a}{v^2}\right)(v - b) = (1 + a)(1 - b)\frac{T}{273} \text{ *)},$$

die nicht nur für den gasförmigen, sondern auch für den flüssigen Aggre-

*) Da für $p = 1$ und $v = 1$ sich $R = \frac{(1 + a)(1 - b)}{273}$ ergiebt.

gatzustand Gültigkeit hat. Aus ihr lassen sich die kritischen Daten eines Gases berechnen.

Aus der sehr geringen Veränderlichkeit ihrer Zusammensetzung glaubte man früher schliessen zu können, dass die Luft eine chemische Verbindung von Sauerstoff und Stickstoff sei. Diese Annahme wird jedoch durch folgende Umstände widerlegt. Alle chemischen Verbindungen enthalten ihre Bestandtheile in atomistischen Mengen, was bei der Luft nicht stattfindet. Beim Vermischen von Stickstoff und Sauerstoff zu Luft wird Wärme weder frei noch gebunden, was sonst bei chemischen Verbindungen stets wahrgenommen wird. Ferner hat die von Wasser und von anderen Lösungsmitteln aufgenommene Luft eine andere Zusammensetzung als die atmosphärische; dies beruht auf der ungleichen Löslichkeit des Stickstoffs und Sauerstoffs in Wasser u. a. Die z. B. aus Wasser durch Erwärmen ausgeschiedene Luft besteht aus 34,9 Volumen Sauerstoff und 65,1 Volumen Stickstoff (nach Bunsen). Somit ist die Luft nicht eine chemische Verbindung, sondern ein mechanisches Gemenge von Stickstoff und Sauerstoff. Vgl. auch flüssige Luft.

Die grosse Gleichmässigkeit der Zusammensetzung unserer Atmosphäre beruht wohl vor allem darauf, dass durch die fortwährenden Luftströmungen — Winde und Stürme, Aufsteigen erwärmter und Sinken abgekühlter Luftschichten — eine beständig erneute Durchmischung bewirkt wird. Auch die gegenseitige Durchdringung der Gase kommt dafür in Betracht. Die Gasmoleküle besitzen, wie wir jetzt annehmen, eine gradlinig fortschreitende ungemein lebhafte Bewegung und können sich demgemäss im Raum unbegrenzt verbreiten, wenn sie nicht durch Anprallen an andere Moleküle von ihrer Richtung abgelenkt und aufgehalten werden. Aus diesem Grunde vermischen sich zwei Gase (oder Flüssigkeiten), die sich unmittelbar berühren, allmählich mit einander. Eine andere Art der Diffusion, die sog. *Transpiration* kommt zwar für die gleichmässige Zusammensetzung der Luft nicht in Betracht, soll aber im Anschluss an das Gesagte gleich hier erwähnt werden. Wenn zwei Gase durch eine für sie durchlässige Scheidewand (Membran, Thonplatte) von einander getrennt sind, so dringt dasjenige am schnellsten hindurch, welches die geringere Dichte hat. Dies lässt sich sehr leicht durch folgenden Versuch zeigen. In das offene Ende eines unglasirten thönernen Zylinders (wie solche zu galvanischen Elementen angewandt werden) kittet man eine etwa 1 Meter lange Glasröhre ein und taucht ihr unteres, offenes Ende in eine Schale mit Wasser; der Zylinder und die Röhre sind alsdann mit Luft gefüllt. Man stürzt nun über den porösen Zylinder ein mit Wasserstoff gefülltes weites Gefäss. Der Wasserstoff dringt dann schneller in den Zylinder, als die Luft aus ihm entweicht; er verdrängt daher aus dem Zylinder und der Röhre die Luft, die durch das Wasser in Blasen aufsteigt. Nachdem die Gasausscheidung aufgehört, sind Röhre und Zylinder mit fast reinem Wasserstoff gefüllt. Entfernt man nun das Gefäss mit Wasserstoff, so entweicht der Wasserstoff schneller in die äussere Luft, als die Luft in den Zylinder eindringen kann; der innere Druck wird daher schwächer als der äussere, nnd das Wasser steigt in der gläsernen Röhre empor.

Ausser den Hauptbestandtheilen Stickstoff und Sauerstoff enthält die Luft stets geringe Mengen von Wasserdampf und Kohlensäuregas (CO_2). Die Anwesenheit von Wasserdampf kann man leicht daran erkennen, dass kalte Körper in feuchter Luft mit Thau beschlagen. Die Menge des in der Luft vorhandenen Wassers hängt von der Temperatur ab und entspricht der Dampfspannung des Wassers (vgl. S. 94). 1 Kubikmeter völlig mit Wasserdampf gesättigter Luft enthält bei 25° 22,5 Gramm Wasser; bei der Abkühlung auf 0° scheiden sich hiervon 17,1 Gramm als Regen aus. Gewöhnlich enthält die Luft nur 50—70 % der zur völligen Sättigung nöthigen Dampfmenge. Der Wassergehalt der Luft wird entweder durch ein Hygrometer oder durch Wägung bestimmt. Man leitet zu dem Zwecke eine gemessene Menge Luft durch eine Röhre, die Chlorcalcium oder konzentrirte Schwefelsäure enthält, und bestimmt ihre Gewichtszunahme.

Der Kohlensäuregehalt der Luft wird daran erkannt, dass eine klare Lösung von Baryum- oder Calciumoxydhydrat beim Durchleiten von Luft getrübt wird. Man bestimmt ihn durch die Gewichtszunahme einer Röhre mit Kalihydrat oder Natronkalk, durch die man die vorher getrocknete Luft leitet. 10000 Vol.-Theile der atmosphärischen Luft enthalten gewöhnlich 3—4 Vol.-Theile Kohlensäuregas. Vergl. hierzu Berl. Ber. **30** (1897) 1450.

Ausser den eben besprochenen vier Gasen enthält die Luft gewöhnlich, obgleich in äusserst geringer Menge, Ozon, Wasserstoffsuperoxyd (vgl. S. 91 und 112), Ammoniumsalze (Ammoniumnitrit), die beiden erst kürzlich entdeckten Stoffe *Argon* und *Helium* (s. u.) und vielleicht auch Wasserstoff. Endlich sind in der Luft, namentlich in ihren unteren Schichten, die mikroskopischen Keime niederer Organismen enthalten, welche die Vorgänge der Fäulniss und Gährung organischer Stoffe hervorrufen.

Die neu entdeckten gasförmigen Bestandtheile der Luft.

Gelegentlich ausgedehnter Untersuchungen über das spezifische Gewicht elementarer Gase beobachtete Lord Rayleigh 1892, dass ein Liter aus Luft abgeschiedenen Stickstoffs unter Normalbedingungen 1,2571 Gramm wiegt, während das Gewicht eines Liters chemisch, aus Ammoniak oder Salpetersäure dargestellten Stickstoffs 1,2507 Gramm beträgt. Das hartnäckige Bestreben, die Ursache dieses Unterschiedes in der dritten Dezimale zu ergründen, führte 1894 zu der glänzenden erstaunlichen Entdeckung des Gases Argon durch Lord Rayleigh und W. Ramsay — eines neuen Bethandtheiles der Luft, deren Zusammensetzung nach muster-

haften Untersuchungen hervorragender Chemiker für uns kein Räthsel mehr zu bergen schien! Bereits im März 1895 fand alsdann W. Ramsay, als er nach neuen Quellen für Argon suchte, ein zweites anscheinend elementares Gas, das Helium, welches als Sonnenbestandtheil durch einen Theil seines Spektrums schon bekannt, auf Erden aber mit Sicherheit noch nicht nachgewiesen worden war. Es bildet einen sehr untergeordneten Bestandtheil der Luft, worin es zuerst von Kayser angetroffen wurde. Ramsay hatte es durch Erhitzen uranhaltiger Mineralien erhalten.

Diese beiden Gase unterscheiden sich von den anderen uns bekannten durch ihre völlige chemische Wirkungslosigkeit; es ist bis jetzt nicht gelungen, einen anderen Stoff damit in Reaktion zu bringen. Daher auch die Bezeichnung Argon, von *ἀν ἔϱγον* — ohne Wirkung. Sie sind ferner vor anderen Gasen durch ihren rein atomistischen Bau ausgezeichnet; ihre Atome haben sich nicht zu Molekülen mit einander verbunden — was wir bisher bei anderen Stoffen nur bei sehr hohen Temperaturen angetroffen haben (s. S. 80). Dies ergiebt sich aus dem Verhältnisse der spezifischen Wärme bei konstantem Druck zu der bei konstantem Volum, welches nur bei einatomigen Gasen 1,67 beträgt, während es für mehratomige, also molekular gebaute, zwischen 1 und $^5/_3$ liegt. Vergl. hierzu O. E. Meyer, die kinetische Theorie der Gase (2. Aufl. 1895—1899).

Neuerdings hat Ramsay unter Benutzung der so staunenswerth entwickelten Kältetechnik noch vier anscheinend elementare einatomige Gase in der Luft gefunden, als er nach einem Zwischengliede zwischen Argon und Helium suchte. Er liess grössere Mengen flüssigen Argons und flüssiger Luft nach und nach versieden und untersuchte die leicht und die schwer flüchtigen bez. verdichtbaren Antheile. So fand er, als 750 Kubikzentimeter flüssiger Luft auf 70 Kubikzentimeter verdampften, in dem Reste das schwerflüchtige Krypton (*κϱυπτὸς*, verborgen) mit der Dichte bez. dem Atomgewichte 45 ($O_2 = 32$), dessen Spektrum durch je eine glänzende rothe, gelbe und grüne Linie gekennzeichnet ist, von denen die letzte nahe an der des Nordlichts liegt; in ähnlicher Weise das Metargon und des Xenon (*ξένος*, fremd), beide gleichfalls in den schwereren Antheilen der Luft; endlich das nicht verdichtbare leichte Neon (*νέος*, neu) reich an Linien, nach seiner Dichte 20 vielleicht das gesuchte Mittelglied zwischen Argon und Helium. In reinem Zustand ist noch keins dieser vier Gase erhalten worden; wir werden desshalb nur Argon und Helium näher besprechen. Vergl. Ramsay, Berl. Ber. **31** (1898) 3111.

Argon.

Atom: A = 40.

Die Luft enthält etwa 0,935, der aus ihr abgeschiedene „Luftstickstoff“ etwa 1,183 Volumprozente Argon; wir athmen also täglich etwa 20 Liter dieses räthselhaften, so lange verborgen gebliebenen Stoffes ein. Es findet sich in vielen Mineralwässern und Quellgasen, so in denen von Bath, Cauterets, Vöslau und Wildbad; neben Helium und anderen Gasen entwickelt es sich, aber nur in geringer Menge, beim Erhitzen mancher, besonders uranhaltiger Mineralien — Cleveït, Bröggerit, Uraninit; auch aus einem Meteoriten ist es derart erhalten worden. Gaseinschlüsse von Steinsalz enthalten manchmal Argon.

Zur Gewinnung von Argon aus der Luft giebt es im Wesent-

lichen zwei Wege. 1) Die von Sauerstoff, Wasserdampf und anderen Beimengungen befreite Luft (s. S. 130), also „Luftstickstoff" wird über glühende Magnesiumspähne geleitet; davon wird Stickstoff unter Bildung von Stickstoffmagnesium aufgenommen: $N_2 + Mg_3 = N_2Mg_3$ (s. S. 127), während auf Argon fast gar nicht eingewirkt wird. Noch schneller wird Stickstoff durch Lithium oder durch ein erhitztes Gemenge von Magnesium und Calciumoxyd, also durch fein zertheiltes Calcium verschluckt: $Mg + CaO = MgO + Ca$. Diesen Weg verfolgte Ramsay.

2) Lord Rayleigh mischte Luftstickstoff, das Gemenge von Stickstoff und Argon. mit Sauerstoff und liess durch dieses Gemisch bei Gegenwart von Alkalilauge andauernd Induktionsfunken schlagen. Hierbei bildet sich aus Stickstoff, Sauerstoff und Alkali salpetrigsaures Alkali (s. salpetrige Säure S. 235); aus dem zurückbleibenden Gemenge von Argon und Sauerstoff kann dieser durch glühendes Kupfer oder in der früher angegebenen Weise entfernt werden. Bereits Cavendish hat 1785 gefunden, dass hierbei ein geringer Rest des Luftstickstoffs nicht in salpetrigsaures Alkali übergeführt wird; doch hat er diese Beobachtung nicht weiter verfolgt.

Das auf diese Weisen erhaltene Argon ist noch durch Helium und Neon als leichtere, durch Metargon, Krypton und Xenon als schwerere Bestandtheile verunreinigt (s. o.). Es wird durch Abkühlung mittels flüssiger Luft verflüssigt und durch fraktionierte Destillation gereinigt. Seine Dichte, auf Sauerstoff = 32 bezogen, die nach dem oben Erörterten mit dem Atomgewichte zusammenfällt, ist 39,914, abgerundet 40. Ein Liter Argon wiegt unter normalen Bedingungen 1,780 g. Argon erstarrt bei sehr niederer Temperatur zu einer eisähnlichen Masse, die bei $-189{,}5^0$ wieder zu einer farblosen Flüssigkeit schmilzt. Siedepunkt: -185^0; kritische Temperatur -121^0; kritischer Druck; 50,6 Atm. Die Löslichkeit des Argons in Wasser ist annähernd $2^1/_2$ mal so gross, wie die des Stickstoff: 100 Vol. Wasser lösen bei 12^0 ungefähr 4 Vol. Argon. Es findet sich daher in den Gasen des Regenwassers angereichert. Durch sein Spektrum unterscheidet sich Argon bestimmt von Stickstoff und anderen Körpern. [Vergl.: Zeitschr. f. phys. Chem. 1895, **16**, 344; Zeitschr. f. anorg. Chem. **18** (1898) 222; Chem. Zentralbl. **70** (1899) I, 469; ferner: Mugdan: Argon und Helium, zwei neue gasförmige Elemente, Stuttgart 1896.]

Helium.

Atom: He = 4.

Helium ist ein chemisch ebenso wirkungsloses Gas wie Argon. Aber während dieses auf der Erde weit verbreitet ist, gehört Helium zu den seltensten irdischen Stoffen. Dagegen findet es sich neben Wasserstoff in ungeheuren Mengen in den Leuchthüllen der Sonne und anderer heller Fixsterne. In der Sonnenchromosphäre ist es bereits 1868 von Norman Lockyer mittelst der Spektralanalyse (s. d.) entdeckt und 1869 von ihm und Frankland als Helium bezeichnet worden. 1882 beobachtete Palmieri zum ersten Male sein irdisches Vorkommen gelegentlich der spektroskopischen Untersuchung eines Vesuvauswürflings. Erst im März 1895 entdeckte W. Ramsay, als er nach Quellen für Argon suchte, den Stoff selbst, von dem bis dahin nur ein Theil seines Spektrums (die Linie D_3) bekannt gewesen war. Das Gas Helium entwickelt sich (neben Wasserstoff, Kohlensäure, Stickstoff und wohl auch Argon), wenn gewisse seltene Mineralien, die im Wesentlichen aus Salzen von Uran,

Yttrium und Thorium bestehen (z. B. *Cleveït, Uraninit, Bröggerit, Monazit*) für sich, mit verdünnter Schwefelsäure (1 : 8) oder saurem schwefelsauren Natrium erhitzt werden. Auch aus einem Meteoriten wurde es in gleicher Weise erhalten. Kayser fand es, allerdings in nur sehr geringen Mengen, in der Luft, was durch neue Untersuchungen von Ramsay und Travers bestätigt worden ist. Wie Argon, so findet sich auch Helium in Quellgasen; so in denen von Wildbad und von Adano bei Padua, ebenso in den Gasausströmungen der Soffioni von Larderello in den Maremmen Toskanas.

Helium ist einatomig (s. o.); sein Atomgewicht, bez. seine Dichte beträgt annähernd 4. Durch flüssigen, verdampfenden Wasserstoff lässt es sich, wie Dewar gezeigt hat, verflüssigen, so dass jetzt — wohl mit Ausnahme von Neon — alle Gase verflüssigt werden können. In Wasser ist es weniger löslich wie irgend ein anderes Gas; 100 Volume Wasser nehmen bei 18^0 nur 0,73 Vol. davon auf. Helium ist ebenso wirkungslos wie Argon; nach Travers wird es von den Platinelektroden einer Plückerröhre (s. Spektralanalyse) beim Hindurchgehen einer starken elektrischen Entladung aufgenommen und durch Erwärmen in Freiheit gesetzt, was an das Verhalten von Wasserstoff gegen Palladium erinnert und dazu dienen kann, Helium von Argon zu trennen.

In dem Spektrum von Helium treten besonders 5 glänzende Linien hervor; je eine in Roth, Gelb, Grün, Blau und Violett; die gelbe Linie D_3 liegt dicht neben den beiden Natriumlinien D_1 und D_2 nach der violetten Seite des Spektrums hin.

Verbindungen des Stickstoffs mit Wasserstoff.

Die wichtigste und am längsten bekannte Verbindung des Stickstoffs mit Wasserstoff ist das Ammoniak NH_3. Ihm sind seit 1889 durch die Entdeckungen von Th. Curtius vier andere Verbindungen zur Seite getreten, die ebenfalls nur aus Stickstoff und Wasserstoff bestehen: das Hydrazin N_2H_4 und die Stickstoffwasserstoffsäure N_3H; ferner das stickstoffwasserstoffsaure Ammoniak N_4H_4 ($= NH_3 + N_3H$) und stickstoffwasserstoffsaure Hydrazin N_5H_5 ($= N_2H_4 + N_3H$). Vergl. Berl. Ber. **29** (1896) 759. Im Anschluss an das Ammoniak soll auch das ihm vielfach ähnliche, von W. Lossen 1865 entdeckte Oxyammoniak oder Hydroxylamin NH_3O besprochen werden.

1. Ammoniak.

Molekül: $NH_3 = 17{,}07$.

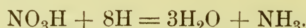
Ammoniak kommt in Verbindung mit einigen Säuren in der Luft, in den natürlichen Wässern und im Erdboden vor, jedoch immer nur in geringer Menge. Es wurde zuerst von Priestley genauer untersucht und als alkalische Luft bezeichnet; seine Zusammensetzung erkannte 1785 Berthollet. Aus den Elementen,

aus einem Gemenge von Stickstoff und Wasserstoff bildet sich Ammoniak unter dem Einflusse der elektrischen Entladung. Verbindungen des Ammoniaks, Ammoniaksalze, entstehen unter den verschiedenartigsten Bedingungen; so z. B. Ammoniumnitrat beim Durchschlagen elektrischer Funken durch feuchte Luft:



$$N_2 + O + 2H_2O = NO_3NH_4.$$

Ammoniumnitrit NO_2NH_4 soll sich bei jeder Verbrennung an der Luft bilden; ebenso bei der Elektrolyse von lufthaltigem Wasser. Ammoniumsalze entstehen beim Auflösen mancher Metalle in verdünnter Salpetersäure, in Folge einer Reduktion der Säure durch naszirenden Wasserstoff:



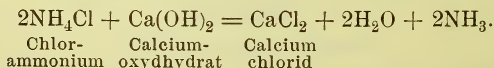
$$NO_3H + 8H = 3H_2O + NH_3.$$

Auch in alkalischer Lösung, in Form von Salzen, wird Salpetersäure durch naszirenden Wasserstoff zu Ammoniak reduzirt (vergl. unter Salpetersäure).

Besondere Beachtung verdient die folgende Ueberführung des Stickstoffs in Ammoniak: Stickstoff vereinigt sich mit Magnesium in der Glühhitze zu Stickstoffmagnesium Mg_3N_2 und dieses zersetzt sich mit Wasser sehr lebhaft unter Entwicklung von Ammoniak: $Mg_3N_2 + 3H_2O = 3MgO + 2NH_3$ (S. 138).

Eine ergiebige Quelle für Ammoniaksalze ist die Verwesung stickstoffhaltiger organischer Stoffe und deren trockene Destillation. So wurde früher, bis zum vorigen Jahrhundert, die Hauptmenge des technisch wichtigsten Ammoniaksalzes, des Salmiaks, aus Kameelmist oder gefaultem Urin gewonnen. Sein ursprünglicher Name, sal armoniacum — armenisches Salz — wurde später mit der Bezeichnung für aegyptisches Steinsalz, sal ammoniacum, verwechselt. Im Grossen wird gegenwärtig Ammoniak fast ausschliesslich bei der Leuchtgasbereitung durch trockene Destillation der Steinkohlen gewonnen; das mit dem Leuchtgase sich entwickelnde Ammoniak sammelt sich in dem Wasser an, womit das Gas gewaschen wird (Gaswasser) und wird daraus durch Destillation in Sulfat übergeführt.

Zur Darstellung von Ammoniak erhitzt man ein Gemenge von Salmiak (Chlorammonium) und gelöschtem Kalk (Calciumoxydhydrat) in einem gläsernen oder eisernen Kolben:



$$\underset{\text{Chlorammonium}}{2NH_4Cl} + \underset{\text{Calciumoxydhydrat}}{Ca(OH)_2} = \underset{\text{Calciumchlorid}}{CaCl_2} + 2H_2O + 2NH_3.$$

Das entwickelte Ammoniakgas fängt man über Quecksilber auf, da es in Wasser sehr leicht löslich ist (s. S. 52, Fig. 33). Um das Gas völlig zu trocknen, leitet man es zuerst durch ein Gefäss, das mit Aetzkalk (CaO) gefüllt ist; Chlorcalcium ist zum Trocknen nicht

verwendbar, da es mit Ammoniak eine Verbindung eingeht. In Folge seiner Leichtigkeit lässt sich Ammoniak, ähnlich wie Wasserstoff, auch durch Verdrängung der Luft in einem umgekehrten Gefäss aufsammeln.

Physikalische Eigenschaften. Ammoniak ist ein farbloses Gas von stechendem, eigenthümlichem Geruch. Seine Dichte beträgt auf Luft bezogen 0,59. Unter dem Drucke von 6,5 Atmosphären (bei 10^0) oder durch Abkühlung auf -40^0 bei gew. Druck verdichtet es sich zu einer farblosen, beweglichen Flüssigkeit vom spez. Gew. 0,623 bei 0^0, die bei $-33{,}5^0$ siedet. Es erstarrt bei ungefähr -85^0; bei -75^0 schmilzt es wieder. Neuerdings wird wasserfreies verflüssigtes Ammoniak in den Handel gebracht.

Die Verdichtung des Ammoniakgases lässt sich ähnlich wie die des Chlors ausführen. Man schmilzt Chlorsilber-Ammoniak ($AgCl.2NH_3$, erhalten durch Ueberleiten von Ammoniakgas über Chlorsilber), in ein knieförmig gebogenes Glasrohr ein (Fig. 32, S. 44). Hierauf erwärmt man den Schenkel, der die Verbindung enthält, in einem Wasserbade, während der andere Schenkel gekühlt wird. Die Verbindung zersetzt sich in Chlorsilber und Ammoniak; das Ammoniak verdichtet sich im gekühlten Schenkel (Faraday).

In Wasser ist Ammoniakgas unter starker Wärmeentwicklung äusserst leicht löslich. 1 Gewichtstheil Wasser verschluckt bei 0^0 und 760 Millimeter Druck 1146 Volume (= 0,875 Gewichtstheile), bei 20^0 739 Volume (0,526 Gew.-Theile) Ammoniak. Bei 16^0 und 760 mm Druck nehmen 100 Volumtheile Wasser 60 Gewichtstheile Ammoniak auf; bei 15^0 beträgt das spez. Gew. einer 34,95 proz. Lösung 0,882; im Liter davon sind 308,3 Gramm Ammoniak enthalten. Bringt man eine lange, an einem Ende geschlossene Glasröhre, die mit Ammoniakgas gefüllt ist, mit dem offnen Ende in Wasser, so stürzt das Wasser in die Röhre wie in einen leeren Raum. Eis schmilzt sehr rasch in Ammoniak. Die wässerige Lösung heisst im gewöhnlichen Leben *Salmiakgeist — Liquor ammonii caustici.* Das spez. Gewicht der Lösung ist um so kleiner, je grösser der Ammoniakgehalt. Beim Erwärmen der wässerigen Lösung entweicht alles Ammoniak.

Das flüssige Ammoniak verbraucht, wenn es verdampft, sehr viel Wärme und dient daher zur künstlichen Erzeugung von Kälte und Eis im Apparate von Carré, dessen einfachste Form die in Fig. 54 abgebildete ist. Der eiserne Zylinder A ist zur Hälfte mit konzentrirter wässeriger Ammoniaklösung gefüllt und steht vermittelst der Röhre b in Verbindung mit dem konischen Gefäss F, in dessen Mitte sich der Hohlraum E befindet. A und F sind luftdicht verschlossen. Man erhitzt nun den Zylinder A auf einem Kohlenfeuer, bis das in ihm befindliche Thermometer a 130^0 zeigt, während das Gefäss F mit kaltem Wasser gekühlt wird. Hierbei wird das Ammoniakgas aus der wässerigen Lösung in A

ausgetrieben, geht durch die Röhre b, in welcher das meiste Wasser zurückfliesst, und verdichtet sich im Raume B der Vorlage F zu einer Flüssigkeit. Hierauf entfernt man den Zylinder A vom Feuer, kühlt ihn mit Wasser, stellt das aus dünnem Blech gefertigte, mit Wasser gefüllte Gefäss D in den Hohlraum E und umgiebt die ganze Vorlage F mit einem schlechten Wärmeleiter, z. B. mit Filz. Das in B enthaltene flüssige Ammoniak verdampft alsdann und wird vom Wasser in A wieder verschluckt. Bei der Verdampfung wird eine grosse Wärmemenge gebunden, die der Vorlage F und deren Umgebung entzogen wird: das Wasser in D gefriert.

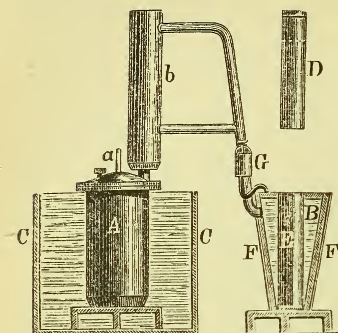


Fig. 54.

Die Methode von Carré zur künstlichen Eiserzeugung hat in der Technik grosse Anwendung gefunden; in neuerer Zeit verwendet man jedoch Eis-Maschinen, die mit flüssigem Ammoniak (Linde) oder mit flüssiger schwefliger Säure und Kohlensäure (Pictet) betrieben werden; auch das Verfahren von Windhausen, das auf der Entspannung verdichteter Luft beruht, ist vielfach eingeführt. Vergl. auch S. 40 u. 127.

Chemische Eigenschaften. Durch Glühhitze und durch andauernde Einwirkung elektrischer Funken wird Ammoniak in Stickstoff und Wasserstoff zerlegt. Leitet man trockenes Ammoniakgas über erhitztes Kalium, so verbindet sich der Stickstoff mit diesem Metall und es entweicht Wasserstoff:



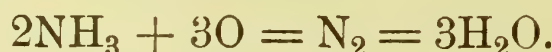
$$NH_3 + 3K = NK_3 + 3H.$$

Auch Magnesium verbindet sich, wenn es im Ammoniakstrome erhitzt wird, unter Feuererscheinung mit dem Stickstoff des Ammoniaks:



$$3Mg + 2NH_3 = Mg_3N_2 + 3H_2.$$

An der Luft vermag Ammoniak nicht zu brennen; es brennt aber in Sauerstoff mit gelblicher Flamme:



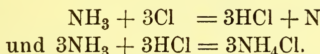
$$2NH_3 + 3O = N_2 = 3H_2O.$$

Zugleich bilden sich hierbei Ammoniumnitrit und Stickstoffdioxyd. Ein Gemenge von Ammoniak und Sauerstoff verpufft, wenn es angezündet wird.

Um die Verbrennung von Ammoniak in Sauerstoff zu zeigen, führt man eine Glasröhre, wodurch Ammoniakgas strömt, in ein mit Sauerstoff gefülltes Gefäss und nähert dessen Oeffnung im Augenblicke der Einführung eine Flamme. Das Ammoniakgas entzündet sich alsdann und fährt fort im Sauerstoff zu brennen.

Sehr bequem lässt sich nach Kraut die Verbrennung des Ammoniaks auch durch folgenden Versuch zeigen. Man bringt in ein Becherglas konzentrirte Ammoniaklösung, erhitzt sie auf einer Lampe bis zur reichlichen Entwicklung von Ammoniakdämpfen und leitet durch eine in die Flüssigkeit tauchende Glasröhre Sauerstoffgas. Nähert man nun dem Gasgemenge im Becherglase eine Flamme, so entflammt es mit schwacher Verpuffung. Die Entflammung lässt sich auch ohne Flamme hervorrufen, wenn man in das Gasgemenge eine glühende Platinspirale senkt; es finden dann wiederholt kleine Explosionen statt. Zugleich füllt sich das Becherglas anfangs mit weissen Dämpfen von Ammoniumnitrit ($NO_2.NH_4$); später, wenn der Sauerstoff vorherrscht, treten rothe Dämpfe von Stickstoffdioxyd (NO_2) auf.

Leitet man Chlorgas in ein Gefäss von Ammoniak, so entzündet es sich sofort und fährt im Ammoniak zu brennen fort, unter Bildung weisser Dämpfe von Salmiak (NH_4Cl). Unter Freiwerden von Stickstoff verbindet sich Chlor mit dem Wasserstoff des Ammoniaks zu Chlorwasserstoff, der mit überschüssigem Ammoniak Salmiak bildet:

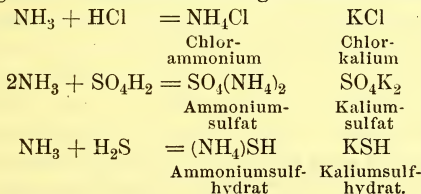


$$NH_3 + 3Cl \quad = 3HCl + N$$

$$\text{und } 3NH_3 + 3HCl = 3NH_4Cl.$$

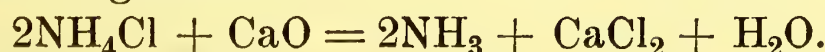
In gleicher Weise wirkt Chlor auch auf wässeriges Ammoniak (s. S. 126).

Ammoniak besitzt in gasförmigem Zustand und auch in Lösung stark basische Eigenschaften; es färbt rothes Lackmuspapier blau, sättigt die Säuren und bildet damit Verbindungen, die den Salzen der Alkalimetalle Kalium und Natrium sehr ähnlich sind — wie aus folgender Zusammenstellung ersichtlich ist:



$NH_3 + HCl$	$= NH_4Cl$ Chlorammonium	KCl Chlorkalium
$2NH_3 + SO_4H_2$	$= SO_4(NH_4)_2$ Ammoniumsulfat	SO_4K_2 Kaliumsulfat
$NH_3 + H_2S$	$= (NH_4)SH$ Ammoniumsulfhydrat	KSH Kaliumsulfhydrat.

In diesen Ammoniakverbindungen spielt die Gruppe NH_4 die Rolle eines Metalles; man nennt sie daher um die Aehnlichkeit mit Natrium, Kalium u. a. Metallen anzudeuten, die „Ammoniumgruppe" und ihre Verbindungen Ammoniumsalze. Durch Einwirkung starker Basen wird aus den Ammoniumsalzen Ammoniak wieder in Freiheit gesetzt:

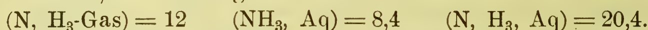


$$2NH_4Cl + CaO = 2NH_3 + CaCl_2 + H_2O.$$

Die Metallnatur der Ammoniumgruppe ergiebt sich auch aus

dem Bestehen eines Ammoniumamalgams; wir werden daher die Ammoniumverbindungen bei denen der Metalle betrachten.

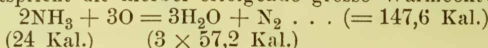
Thermochemisches Verhalten. Die Bildungswärme des Ammoniaks aus Wasserstoff und Stickstoff beträgt 12 Kalorien. Bei der Lösung des Ammoniakgases in viel Wasser werden 8,4 Kal. frei, so dass die Bildungswärme des wässrigen Ammoniaks aus den Elementen 20,4 Kal. beträgt:



$$(N,\ H_3\text{-Gas}) = 12 \qquad (NH_3,\ Aq) = 8{,}4 \qquad (N,\ H_3,\ Aq) = 20{,}4.$$

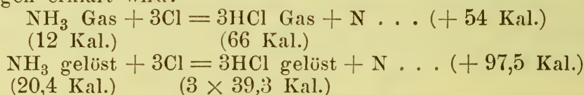
Die beträchtliche Lösungswärme des gasförmigen Ammoniaks giebt eine Erklärung dafür, dass festes Eis rasch darin schmilzt (S. 141).

Der Explodirbarkeit eines Gemenges von Ammoniak mit Sauerstoff (S. 143) entspricht die hierbei erfolgende grosse Wärmeentwicklung:



$$\underset{(24\ \text{Kal.})}{2NH_3} + 3O = \underset{(3 \times 57{,}2\ \text{Kal.})}{3H_2O} + N_2 \ . \ . \ . \ (= 147{,}6\ \text{Kal.})$$

Ebenso ist auch die Einwirkung des Chlors auf gasförmiges oder wässeriges Ammoniak eine sehr lebhafte, was thermochemisch durch folgende Gleichungen erklärt wird:



$$\underset{(12\ \text{Kal.})}{NH_3\ \text{Gas}} + 3Cl = \underset{(66\ \text{Kal.})}{3HCl\ \text{Gas}} + N \ . \ . \ . \ (+ 54\ \text{Kal.})$$

$$\underset{(20{,}4\ \text{Kal.})}{NH_3\ \text{gelöst}} + 3Cl = \underset{(3 \times 39{,}3\ \text{Kal.})}{3HCl\ \text{gelöst}} + N \ . \ . \ . \ (+ 97{,}5\ \text{Kal.})$$

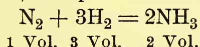
Bei Ueberschuss an Ammoniak vereinigt sich die Chlorwasserstoffsäure mit dem Ammoniak zu Chlorammonium ($NH_3 + HCl = NH_4Cl$), wodurch die Wärmeentwicklung noch beträchtlich erhöht wird.

Quantitative Zusammensetzung des Ammoniaks. Atomgewicht des Stickstoffs. Die quantitative Analyse des Ammoniaks ergiebt, dass es aus 1,01 Theilen Wasserstoff und 4,68 Theilen Stickstoff besteht; wir schliessen daraus, dass das Atomgewicht des Stickstoffs 4,68 oder ein Vielfaches davon ist (vgl. S. 67):

$H = 1$	$2H = 2{,}02$	$3H = 3{,}03$
$N = 4{,}68$	$N = 9{,}34$	$N = 14{,}04$
$NH = 5{,}68$	$NH_2 = 11{,}36$	$NH_3 = 17{,}07.$

Die Gasdichte auf $O_2 = 32$ bezogen, also das Molekulargewicht des Ammoniaks, beträgt 17,07. In 17,07 Theilen Ammoniak sind 3,03 Th., also 3 Atome Wasserstoff enthalten. Dass die damit verbundenen 14,04 Th. Stickstoff einem Atom Stickstoff entsprechen, folgt daraus, *dass im Molekulargewicht keiner Stickstoffverbindung weniger als 14,04 Th. Stickstoff gefunden worden sind.* Die Gasdichte des Stickstoffs ($O_2 = 32$) beträgt 28,08; demnach besteht das Molekül Stickstoff aus 2 Atomen (N_2). Das Gleiche ergiebt sich auch, wie wir sogleich sehen werden, aus den Volumverhältnissen bei der Zersetzung von Ammoniak (vgl. S. 77).

Aus den Molekularformeln NH_3 und N_2 folgt ferner, dass 1 Volum Stickstoff und 3 Volume Wasserstoff 2 Vol. Ammoniakgas bilden, oder dass 2 Vol. Ammoniak in 3 Volume Wasserstoff und 1 Vol. Stickstoff zerfallen, entsprechend der Molekulargleichung:



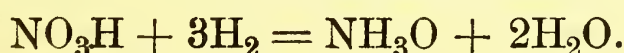
$$\underset{1\ \text{Vol.}}{N_2} + \underset{3\ \text{Vol.}}{3H_2} = \underset{2\ \text{Vol.}}{2NH_3}$$

Diese Schlüsse werden durch folgende Versuche bestätigt.

1) Man zerlegt eine wässerige Ammoniaklösung, die zur Erhöhung ihrer Leitfähigkeit mit etwas Chlornatrium (Kochsalz) versetzt ist, in dem Hoffmann'schen Apparate (S. 78) durch den galvanischen Strom. Hierbei scheidet sich am negativen Pole Wasserstoff, am positiven Stickstoff aus; das Volum des Wasserstoffs beträgt das Dreifache von dem des Stickstoffs, sobald sich die Lösung mit den Gasen gesättigt hat.

2) Man lässt durch trockenes Ammoniakgas, das in einem Eudiometer oder in dem Fig. 47 (S. 105) abgebildeten Apparat eingeschlossen ist, Induktionsfunken schlagen. Das Ammoniak zersetzt sich hierbei in Stickstoff und Wasserstoff, deren Gesammtvolum doppelt so gross ist, wie das des angewandten Ammoniaks. Dass in dem Gasgemenge auf 1 Volum Stickstoff 3 Volume Wasserstoff enthalten sind, lässt sich leicht nach der eudiometrischen Methode feststellen, indem man den Wasserstoff mit Sauerstoff verbrennt (S. 105).

2. **Hydroxylamin (Oxyammoniak)** $NH_3O = NH_2OH$. Diese Verbindung wurde 1865 von Lossen durch Reduktion von Salpetersäure-aethylester (vgl. das Lehrbuch der organischen Chemie von Richter-Anschütz, 8. Aufl., 1897) mittelst Zinn und Salzsäure in Form von Salzen und in wässeriger Lösung erhalten; wasserfrei, in festem Zustande, hat sie erst 1891 Lobry de Bruyn dargestellt. Sie bildet sich auch bei der Einwirkung von Zinn auf verdünnte Salpetersäure, sowie auch von Zinn und Salzsäure auf alle Sauerstoffverbindungen des Stickstoffs. Bei allen diesen Reaktionen ist es der aus dem Zinn und der Säure entwickelte Wasserstoff, der im Entstehungszustande die Stickstoffsauerstoffverbindung reduzirt:

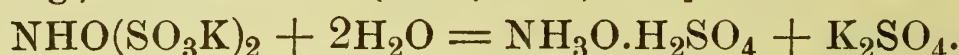


$$NO_3H + 3H_2 = NH_3O + 2H_2O.$$

Zur Darstellung von Hydroxylamin lässt man Salpetersäureaethylester (120 g) mit granulirtem Zinn (400 g) und Salzsäure (800 bis 1000 ccm vom spez. Gew. 1,19, versetzt mit dem dreifachen Volum Wasser) stehen, bis er sich gelöst hat. Aus der auf das Doppelte verdünnten Lösung wird durch Schwefelwasserstoff das Zinn ausgefällt. Das Filtrat vom Schwefelzinn wird eingedampft und aus dem Rückstande durch heissen Alkohol salzsaures Hydroxylamin $NH_3O.HCl$ ausgezogen.

Am leichtesten gewinnt man das salzsaure Hydroxylamin aus Knallquecksilber durch Einwirkung von Salzsäure (s. organische Chemie). —

Zur technischen Darstellung von Hydroxylaminsulfat wird hydroxylamindisulfosaures Kalium mit Wasser auf 100—130° erhitzt, wobei es in schwefelsaures Kalium und schwefelsaures Hydroxylamin gespalten wird [vergl. Raschig, Ann. Chem. (1887) **241**, 161]:



$$NHO(SO_3K)_2 + 2H_2O = NH_3O.H_2SO_4 + K_2SO_4.$$

Hydroxylamindisulfosaures Kalium entsteht, wenn salpetrigsaures und saures schwefligsaures Kalium in der Kälte aufeinandertreffen:



$$KNO_2 + 2KHSO_3 = NHO(SO_3K)_2 + KOH.$$

Um festes Hydroxylamin zu gewinnen, zersetzt man sein salzsaures Salz in methylakoholischer Lösung durch eine entsprechende Menge von Natriummethylat; man filtrirt von dem Chlornatrium, das sich ausscheidet, ab und destillirt die Lösung unter stark vermindertem Druck [Brühl, Berl. Ber. **26** (1893) III, 2508; vgl. auch Lobry de Bruyn, ebenda **27** (1894), I, 967].

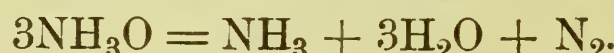
Hydroxylamin krystallisirt in farb- und geruchlosen Nadeln; es schmilzt bei 33° und siedet unter 22 Mm. Druck bei 58°. Sein spez. Gew. beträgt 1,235. Bei Temperaturen unter 15° ist es ziemlich beständig; bei höheren Temperaturen zersetzt es sich schnell, indem sich Stickstoff, Stickoxydul, salpetrige Säure und Ammoniak bilden. Gegen 130° und oftmals auch schon bei niederer Temperatur erfolgt die Zersetzung unter Explosion. An der Luft zieht es sehr schnell Feuchtigkeit an.

Das Hydroxylamin ist dem Ammoniak sehr ähnlich; gleich ihm verbindet es sich mit Säuren zu Salzen:



$$NH_3O + HCl = NH_3O.HCl = NH_3(OH)Cl.$$

Salzsaures Hydroxylamin unterscheidet sich von Chlorammonium durch seine Löslichkeit in Alkohol; an der Luft geht es allmählich in Salmiak über. Fügt man zu der verdünnten wässerigen Lösung von schwefelsaurem Hydroxylamin die zur Fällung aller Schwefelsäure nöthige Menge Barytwasser, so erhält man eine wässerige Lösung von Hydroxylamin, die, gleich der Ammoniaklösung, stark basische Eigenschaften besitzt und rothes Lackmuspapier blau färbt. Die Lösung ist jedoch sehr unbeständig und zersetzt sich bald in Wasser, Ammoniak und Stickstoff:

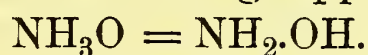


$$3NH_3O = NH_3 + 3H_2O + N_2.$$

Beim Sieden unter gewöhnlichem Drucke geht ein Theil des Hydroxylamins mit den Wasserdämpfen unzersetzt über, während der grösste Theil zersetzt wird. Die Lösung des Hydroxylamins wirkt stark reduzirend; aus Silbernitrat wird metallisches Silber, aus Quecksilberchlorid $HgCl_2$ weisses Quecksilberchlorür Hg_2Cl_2, aus Kupferoxydsalzen gelbes Kupferoxydulhydrat gefällt.

Wegen der Aehnlichkeit mit Ammoniak nimmt man an, dass Hydroxylamin Ammoniak darstellt, worin ein Wasserstoff-

atom durch die Hydroxylgruppe OH ersetzt ist; also eine Verbindung der Hydroxyl- mit der Amidogruppe:



$$NH_3O = NH_2.OH.$$

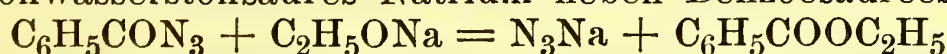
---

3. **Diamid** oder **Hydrazin** $N_2H_4 = H_2N.NH_2$, eine Verbindung von zwei Amidogruppen NH_2 (vgl. über Valenz), war bis 1889 nur in seinen zahlreichen organischen Abkömmlingen bekannt. Von dieser Zeit ab ist durch Curtius und seine Mitarbeiter eine überaus grosse Anzahl auch von anorganischen Abkömmlingen des Diamids dargestellt und eingehend untersucht worden, und 1895 gelang es Lobry de Bruyn, auch das bis dahin noch unbekannte freie Diamid oder Hydrazin zu gewinnen [Berl. Ber. **28** (1895) 3085]. Zur Darstellung seiner Salze musste man anfangs den Umweg über organische Stickstoffverbindungen einschlagen: Zersetzen von Diazo- bez. Triazoessigsäure durch Erwärmen mit Wasser oder Mineralsäuren [Curtius und Jay, Journ. f. prakt. Chem. [2] **39** (1889), 27]; Erhitzen von Amidoguanidin mit Natronlauge [Thiele, Ann. Chem. **270** (1892), 31] u. a. m. Vergl. hierüber Richter-Anschütz, Lehrbuch der organ. Chemie, 8. Aufl. 1897. Erst in neuerer Zeit ist das Diamid auch ausschliesslich aus anorganischen Verbindungen erhalten worden: durch Reduktion von Stickoxydkaliumsulfit mit naszirendem Wasserstoff (Natriumamalgam): $K_2SO_3.N_2O_2 + 3H_2 = N_2H_4.H_2O + K_2SO_4$ [Duden, Berl. Ber. **27** (1894), 3498].

Das freie Hydrazin N_2H_4 wird in ähnlicher Weise wie das freie Hydroxylamin: durch Zersetzen des salzsauren Salzes mit Natriummethylat dargestellt: $N_2H_4.HCl + CH_3ONa = NaCl + CH_3OH + N_2H_4$. Auch durch Destillation des Hydrates mit Baryumoxyd unter vermindertem Druck lässt es sich gewinnen. Es ist eine farblose, an der Luft stark rauchende, bei 113,5° siedende Flüssigkeit, die bei 0° erstarrt; der Schmelzpunkt liegt bei 1,4°. Spez. Gew. bei 23° ungef. 1,003. Es ist nicht explosiv und auch bei 300° noch beständig. — Das Hydrat des Diamids, $N_2H_4.H_2O$, eine kräftige, in vieler Hinsicht dem Ammoniak ähnelnde Base, die beim Zersetzen der Hydrazinsalze mit starken Basen entsteht und sich durch starkes Reduktionsvermögen auszeichnet, soll ebenso wie die Diamid- oder Diammoniumsalze später, bei den Metallen, im Anschluss an die alkalischen Erden, beschrieben werden.

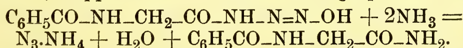
---

4. **Stickstoffwasserstoffsäure** oder **Azoïmid** $N_3H = \begin{matrix}N\\ \parallel\\ N\end{matrix}\!\!>NH$ wurde 1890 gleichfalls von Curtius entdeckt [Berl. Ber. **23** (1890) 3023]. Auch das Azoïmid ist, wie das Diamid, zuerst aus organischen stickstoffhaltigen Körpern, und zwar aus Abkömmlingen des Diamids gewonnen worden [besonders aus Benzoylazoïmid, woraus beim Erwärmen mit Natriumalkoholat stickstoffwasserstoffsaures Natrium neben Benzoësäureester entsteht:



$$C_6H_5CON_3 + C_2H_5ONa = N_3Na + C_6H_5COOC_2H_5$$

und aus Diazohippuramid, welches durch Ammoniak in stickstoffwasserstoffs. Ammonium, Hippuramid und Ammoniak gespalten wird:



$$C_6H_5CO_NH_CH_2_CO_NH_N{=}N_OH + 2NH_3 =$$
$$N_3.NH_4 + H_2O + C_6H_5CO_NH_CH_2_CO_NH_2.$$

Eine Besprechung dieser Arbeiten findet man im Jahrbuch der Chemie I

(1891) 91, 227; II (1892) 229; vergl. auch Thiele, Ann. Chem. **270** (1892) 53 und Richter-Anschütz, Lehrbuch der organ. Chem.].

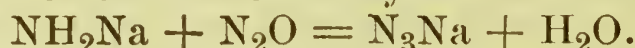
Als rein anorganische Bildungsweisen der Stickstoffwasserstoffsäure oder ihrer Salze sind folgende zu erwähnen.

Nach Curtius lässt sich eine verdünnte Lösung von Stickstoffwasserstoffsäure sehr leicht dadurch erhalten, dass man die rothen Dämpfe, die sich beim Erwärmen von arseniger Säure und Salpetersäure bilden (siehe unter salpetriger Säure), auf Eis verdichtet und die so erhaltene blaue Flüssigkeit nach und nach, so lange sich nicht Gas entwickelt, in kalte Hydrazinhydratlösung einträgt. Dem entspricht die von Angeli angegebene Bildung von Stickstoffsilber aus Hydrazinsulfat und salpetrigsaurem Silber:



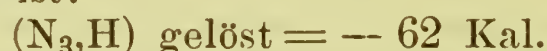
$$H_2\text{-}N\text{-}NH_2 + NO_2H = H_2\text{-}N\text{-}N{=}N\text{-}OH + H_2O = \overset{N=N}{\underset{NH}{\diagdown\diagup}} + 2H_2O.$$

Stickstoffnatrium (s. d.) bildet sich nach Wislicenus leicht, wenn Natriumamid in einem Strom von Stickoxydul auf 150⁰—240⁰ erhitzt wird:



$$NH_2Na + N_2O = N_3Na + H_2O.$$

Verdünnte wässrige Lösungen von Stickstoffwasserstoffsäure lassen sich durch Destillation der Stickstoffmetalle mit verdünnter Schwefelsäure erhalten; durch Destillation dieser Lösung und schliesslich durch Chlorcalcium erhält man die Säure wasserfrei als eine farblose leicht bewegliche Flüssigkeit von unerträglichem Geruch. Sie siedet bei 37^0, verflüchtigt sich mit Wasserdämpfen und ist dadurch ausgezeichnet, dass sie mit beispielloser Heftigkeit explodirt. Hierdurch unterscheidet sie sich von den Halogenwasserstoffen, besonders der Salzsäure, denen sie sonst vielfach ähnelt. Diesem Verhalten entspricht, dass sie eine sehr stark endothermische Verbindung ist:

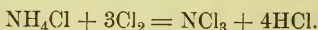


$$(N_3,H) \text{ gelöst} = -62 \text{ Kal.}$$

Ihre Alkalisalze sind nicht explosiv, die der alkalischen Erden explodiren beim Erhitzen, einige der Schwermetalle durch Schlag und Stoss. Diese Salze sollen später bei den betreffenden Metallen besprochen werden. Vgl. Curtius u. Rissom, Journ. prakt. Chem. 58 (1898) 261; ferner Zeitschr. für anorg. Chem. 17 (1898) 18.

Verbindungen des Stickstoffs mit den Halogenen.

Chlorstickstoff NCl_3. Lässt man Chlor auf überschüssiges Ammoniak einwirken, so entweicht zunächst, wie wir gesehen haben (S. 126), freier Stickstoff; bei überschüssigem Chlor aber entsteht, durch Einwirkung des Chlors auf vorher gebildetes Chlorammonium, Chlorstickstoff:

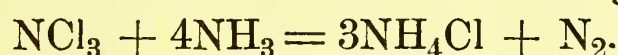


$$NH_4Cl + 3Cl_2 = NCl_3 + 4HCl.$$

Zur Darstellung kleiner Mengen Chlorstickstoffs taucht man einen mit Chlorgas gefüllten Kolben, mit der Oeffnung nach unten, in eine wässerige Lösung von Salmiak, die auf 30^0 erwärmt ist. Das Chlor wird von der Lösung verschluckt, und es scheiden sich schwere Oeltropfen aus, die man am besten in einem Bleischälchen auffängt.

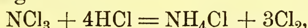
Sie enthalten ausser Stickstoff und Chlor auch noch Wasserstoff; durch erneutes Behandeln mit Chlor lässt sich aus ihnen der reine Chlorstickstoff darstellen [vgl. Gattermann, Berl. Ber. **21** (1888), 751]. Eine Verbindung NCl_5 ist nicht bekannt.

Chlorstickstoff ist eine ölige, gelbe Flüssigkeit, von unangenehmem, die Schleimhäute heftig reizenden Geruch, deren spez. Gew. 1,65 beträgt und die bei -40^0 noch nicht fest wird. Chlorstickstoff ist ein ungemein gefährlicher Körper, da er bei der leisesten Berührung mit gewissen anderen Körpern, durch Temperaturerhöhung über 90^0, durch Einwirkung des direkten Sonnenlichts sich unter äusserst heftiger Explosion zersetzt. Vergleichsweise gefahrlos lassen sich seine Lösungen in Benzol, Aether und Schwefelkohlenstoff handhaben; doch zersetzt er sich in solchen Lösungen ziemlich schnell. Durch wässeriges Ammoniak wird er allmählich unter Bildung von Salmiak und Stickstoff zerlegt:



$$NCl_3 + 4NH_3 = 3NH_4Cl + N_2.$$

Durch konzentrirte Salzsäure wird Chlorstickstoff in Chlorammonium und freies Chlor umgesetzt:

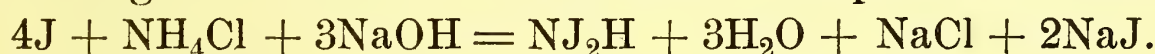


$$NCl_3 + 4HCl = NH_4Cl + 3Cl_2,$$

eine Reaktion, die derjenigen, die zur Bildung des Chlorstickstoffs führt, gerade entgegengesetzt ist. Mit Wasser zersetzt sich Chlorstickstoff, z. Th. unter Bildung von unterchloriger Säure [vgl. Berl. Ber. **27** (1894), I, 1017 und **30** (1897), II, 1434, 1792; III, 2642].

Gefahrlos lässt sich die Bildung und Explodirbarkeit des Chlorstickstoffs durch folgenden Versuch zeigen. Man zersetzt eine konzentrirte Salmiaklösung durch den galvanischen Strom. Es scheidet sich am positiven Pole Chlorstickstoff aus, der in kleinen Tröpfchen in der Flüssigkeit aufsteigt. Ist nun die Oberfläche der Lösung mit einer dünnen Schicht Terpentinöl bedeckt, so explodirt jedes Tröpfchen bei der Berührung mit dem Terpentinöl.

Jodstickstoff. Fügt man zu der Lösung von Jod in wässerigem Jodkalium Ammoniak, oder ein Gemenge von Salmiak mit Aetznatron, so scheidet sich ein schwarzer pulverförmiger Körper aus, dessen Zusammensetzung meist der Formel NJ_2H entspricht. Seine Bildung aus Salmiak und Aetznatron entspricht der Gleichung:



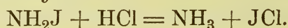
$$4J + NH_4Cl + 3NaOH = NJ_2H + 3H_2O + NaCl + 2NaJ.$$

Vergl. Raschig, Ann. Chem. **230** (1885), 212. Unter wenig veränderten Bedingungen scheidet sich ein sehr ähnlicher Körper von der Formel $N_2J_3H_3 (= NH_3 + NJ_3)$ ab, der durch längeres Waschen mit Wasser in Ammoniak und Trijodstickstoff NJ_3 zerlegt wird.

Dijodstickstoff und **Trijodstickstoff**, NHJ_2 und NJ_3, sind in trockenem Zustande sehr explosiv. Um gefahrlos die Explodirbarkeit zu zeigen, sammelt man die feuchten Niederschläge auf einem

Filter, wäscht sie mit Wasser aus und vertheilt sie noch feucht auf Fliesspapierstückchen, die man auf einem Brette trocknen lässt; bei der geringsten Berührung explodiren alsdann die mit Jodstickstoff bedeckten Papierstücke sehr heftig. Nach Szuhay verhält sich der Jodstickstoff NHJ_2 wie eine schwache Säure und liefert ein explosives Silbersalz NJ_2Ag [Berl. Ber. **26** (1893), II, 1933].

Jodstickstoff löst sich in verdünnter Salzsäure unter Zerlegung in Ammoniak und Chlorjod:



$$NH_2J + HCl = NH_3 + JCl.$$

Durch Schwefelwasserstoff oder schweflige Säure wird er in Ammoniak und Jodwasserstoff zerlegt.

Etwas abweichende Eigenschaften zeigt der durch Uebergiessen von gepulvertem Jod mit Ammoniakwasser entstehende Jodstickstoff. Er ist nur bei Gegenwart von Ammoniak beständig und explodirt zuweilen schon in feuchtem Zustande, so beim Waschen mit Wasser oder durch Einwirkung von Salzsäure.

Thermochemisches Verhalten. Chlorstickstoff und Jodstickstoff sind stark endothermische Verbindungen, deren Bildung aus den Elementen nur unter Aufwand von Energie, also unter Aufnahme von Wärme stattfinden könnte. Dies setzt aber wiederum Bedingungen voraus, worunter die Halogenstickstoffe nicht mehr beständig sind. In Folge dessen kann ihre Bildungswärme auch nicht durch Messung gefunden, sondern nur aus anderen thermochemischen Verhältnissen errechnet werden. Für Chlorstickstoff ergiebt sich:

$$(N, Cl_3) = -41{,}9 \text{ Kal.}$$

---

2. Phosphor.

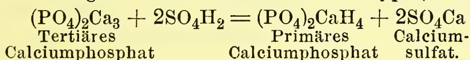
Atom: $P = 31{,}0$. Molekül: $P_4 = 124{,}0$.

Wegen seiner grossen Begierde zum Sauerstoff kommt Phosphor in der Natur nicht in freiem Zustande vor. Dagegen sind phosphorsaure Salze, namentlich das Kalksalz, sehr verbreitet. Durch die Verwitterung der sie enthaltenden Gesteine gehen die phosphorsauren Salze in die Ackererde über; sie werden daraus von den Pflanzen und durch diese von den Thieren aufgenommen. Phosphorsaure Salze finden sich daher in den Aschen sowohl pflanzlichen als auch thierischen Herkommens. Die Knochen der Thiere bestehen zum grossen Theil aus Calciumphosphat.

Der Phosphor wurde kurz nacheinander von Brand in Hamburg und Kunkel in Wittenberg durch Glühen von eingedampftem Harn erhalten (ungefähr 1670). Scheele in Schweden lehrte seine Abscheidung aus den Knochen (1755), worin Gahn phosphorsaures

Calcium nachgewiesen hatte. Der Name Phosphor ist von der Eigenschaft im Dunkeln zu leuchten abgeleitet — *φωσφόρος*, d. h. Lichtträger.

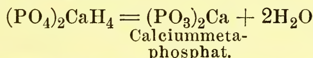
Die Darstellung des Phosphors erfolgt fast ausschliesslich in England und Frankreich nach einem Verfahren, das bereits 1778 von Nicolas und Pelletier angegeben, etwas später von Fourcroy und Vauquelin verbessert worden ist. Die Knochen werden entweder sogleich gebrannt, wodurch ihre organischen Bestandtheile zerstört werden, oder sie werden vorher zur Gewinnung von Knochenleim mit überhitztem Wasserdampf behandelt. Die gebrannten Knochen bestehen hauptsächlich aus tertiärem Calciumphosphat $(PO_4)_2Ca_3$; sie werden zerkleinert (Knochenasche) und mit soviel konz. Schwefelsäure erwärmt, dass das tertiäre Salz in das primäre übergeht. Hierbei scheidet sich Gyps (Calciumsulfat) aus:



$$(PO_4)_2Ca_3 + 2SO_4H_2 = (PO_4)_2CaH_4 + 2SO_4Ca$$

Tertiäres Calciumphosphat — Primäres Calciumphosphat — Calciumsulfat.

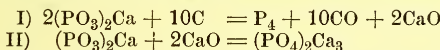
Den Gyps trennt man von dem in Lösung gegangenen primären Phosphate, vermischt die Lösung mit Holzkohle und verdampft sie in Bleipfannen. Den Rückstand erhitzt man in Retorten aus feuerfestem Thon bis zur Rothglut. Hierbei wird das primäre Calciumphosphat unter Wasserabgabe in Calciummetaphosphat verwandelt:



$$(PO_4)_2CaH_4 = (PO_3)_2Ca + 2H_2O$$

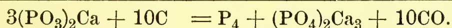
Calciummetaphosphat.

Nun wird bis zur Weissglut erhitzt; die Kohle reduzirt das Metaphosphat zu Phosphor, indem sie mit dem Sauerstoff Kohlenoxyd bildet. Das hierbei ebenfalls entstehende Calciumoxyd verwandelt einen Theil des Metaphosphats in tertiäres Phosphat, das von Kohle nicht mehr angegriffen wird. Wir können dies durch nachstehende Gleichungen ausdrücken:



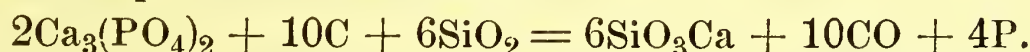
$$\text{I)}\quad 2(PO_3)_2Ca + 10C = P_4 + 10CO + 2CaO$$

$$\text{II)}\quad (PO_3)_2Ca + 2CaO = (PO_4)_2Ca_3$$



$$3(PO_3)_2Ca + 10C = P_4 + (PO_4)_2Ca_3 + 10CO.$$

Neuerdings führt man mit Hülfe der hohen Temperatur des elektrischen Ofens (s. bei Metallkarbide) ein Verfahren aus, welches von Wöhler vorgeschlagen worden ist, sich aber bis jetzt nicht hatte ausüben lassen: das tertiäre Phosphat wird unter Zusatz von Kieselsäure (Sand) durch Kohle reduzirt. Die Kieselsäure wirkt wie Schwefelsäure, indem sie in der Hitze Phosphorsäure frei macht:



$$2Ca_3(PO_4)_2 + 10C + 6SiO_2 = 6SiO_3Ca + 10CO + 4P.$$

In ähnlicher Weise werden neuerdings auch mineralische Phospate auf Phosphor verarbeitet.

Der bei diesem Verfahren dampfförmig entweichende Phosphor wird in Vorlagen geeigneter Bauart unter Wasser verdichtet. Zur Befreiung von mitgerissenen Beimengungen wird er nochmals aus eisernen Retorten destillirt, oder unter Wasser geschmolzen und durch Leder oder Chamotteplatten oder Knochenkohle gepresst bez. filtrirt; schliesslich wird der unter Wasser geschmolzene Phosphor in Stangenformen gesogen.

Im Kleinen lässt sich die Bildung von Phosphor aus Phosphaten nach Rossel sehr leicht zeigen, indem man 2,5 Thle. Aluminiumpulver,

6 Thle. metaphosphorsaures Natrium und 2 Thle. Kieselsäure in einer Glasröhre im Wasserstoffstrom vorsichtig erhitzt:



$$6NaPO_3 + 10Al + 3SiO_2 = 3Na_2SiO_3 + 5Al_2O_3 + 6P.$$

Vgl. hierzu: Chemik. Zeitung 1898, 237.

Der durch Destillation erhaltene Phosphor ist ein wachsähnlicher, durchscheinender, fast farbloser Körper vom spez. Gew. 1,83 bei 10⁰. Bei mittlerer Temperatur ist er weich und zähe, bei 0^0 wird er brüchig. Er schmilzt unter Wasser bei $44,4^0$ und siedet bei 287^0. Durch Einwirkung des Sonnenlichtes wird er gelb (daher gewöhnlich *gelber Phosphor* genannt) und bedeckt sich mit einer undurchsichtigen, röthlich weissen Schicht. In Wasser ist Phosphor unlöslich, wenig löslich in Alkohol und Aether, sehr leicht in Schwefelkohlenstoff. Aus Schwefekohlenstoff krystallisirt Phosphor in Formen des regulären Systems (Rhombendodekaëder). An feuchter Luft oxydirt sich Phosphor sehr leicht zu phosphoriger Säure (PO_3H_3) und Phosphorsäure (PO_4H_3); die dabei auftretenden weissen Dämpfe enthalten Phosphorsäureanhydrid, Ozon und Wasserstoffhyperoxyd. Der Geruch des Phosphors scheint von der Ozonbildung herzurühren. Im Dunkeln leuchtet Phosphor an der Luft. Auch in anderen Gasen vermag er zu leuchten, aber nur in solchen, die Sauerstoff enthalten. Es scheint, dass das Leuchten durch Bildung und Verbrennung von selbstentzündlichem Phosphorwasserstoff bedingt wird, da alle Stoffe, die diesen zerstören, auch die Phosphoreszenz verhindern und aufheben. Bemerkenswerth ist, dass in reinem Sauerstoff die Oxydation des Phosphors erst bei 27^0 stattfindet. Verdünnt man aber den Sauerstoff durch Auspumpen oder Beimengung neutraler Gase, so dass die Gasmischung nicht mehr als 40 Vol. Prozente Sauerstoff enthält, so findet die Oxydation schon bei 20^0 sehr lebhaft statt, hört aber bei 7^0 auf.

Eine durch v. *Schrötter* 1845 entdeckte Phosphorart — *rother Phosphor* — besitzt andere Eigenschaften, als der gewöhnliche Phosphor. Er ist ein rothbraunes Pulver von ungef. dem spez. Gew. 2,19 dar, das nicht, wie man bisher annahm, amorph, sondern nach Untersuchungen von *Retgers* hexagonal-krystallinisch ist [vergl. Zeitschr. für anorgan. Chem. V (1894), 211]. Er ist unlöslich in Schwefelkohlenstoff, leuchtet nicht, verändert sich nicht an der Luft und ist überhaupt sehr beständig. Während der gewöhnliche Phosphor sehr giftig ist, ist der rothe Phosphor ganz unschädlich. Er schmilzt in der Rothglut selbst unter starkem Drucke nicht; er verdampft ohne sich in gelben Phosphor zu verwandeln schon bei 100^0, allerdings sehr langsam; bei raschem Erhitzen über 260^0 verwandeln sich die Dämpfe in solche von gelbem Phosphor.

Zur Darstellung des rothen Phosphors erhitzt man gewöhnlichen Phosphor in eisernen Gefässen bei Luftabschluss während einiger Minuten auf 300^0; eine langsame Umwandlung findet schon bei 250^0 statt. Die Masse wird dann mit Schwefelkohlenstoff oder Natronlauge behandelt, um ihr unveränderten gewöhnlichen Phosphor zu entziehen. Fügt man dem gewöhnlichen Phosphor etwas Jod hinzu, so geht die Umwandlung schon unter 200^0 vor sich.

Eine dritte Art — der metallische Phosphor — entsteht, wenn man rothen Phosphor in einer luftleeren, zugeschmolzenen Glasröhre auf 530^0 erhitzt; es sublimiren dann in den oberen, weniger erhitzten Theil der Röhre mikroskopische Nadeln. Leichter erhält man ihn, wenn man Phosphor mit Blei in einer zugeschmolzenen Röhre zur Rotglut erhitzt. Das geschmolzene Blei löst den Phosphor auf; beim Erkalten scheidet er sich in schwarzen, metallglänzenden Krystallen aus (Hittorf). Der metallische Phosphor hat das spez. Gew. 2,34, verdampft nur schwierig und ist noch weniger aktiv, als der rothe. Vielleicht besteht er nur aus einer besser krystallisirten Spielart des rothen.

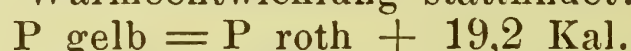
Das Spektrum der Phosphordämpfe ist durch zwei grüne Linien gekennzeichnet. Leitet man Wasserstoffgas über ein Stückchen Phosphor, das in einer Glasröhre erwärmt wird, so brennt der entweichende Wasserstoff, in Folge seines Phosphorgehaltes, mit hellgrüner Flamme. Destillirt man gewöhnlichen Phosphor mit Wasser, so geht mit den Dämpfen Phosphor über, der dabei im Dunkeln leuchtet; nach diesem von Mitscherlich empfohlenen Verfahren wird Phosphor bei Vergiftungen nachgewiesen.

Die auf Sauerstoff = 32 bezogene Dampfdichte des Phosphors, also sein Molekulargewicht, beträgt 124. Da das Atomgewicht des Phosphors = 31,0 ist (S. 157), so folgt daraus, dass das Molekül Phosphor im Dampfzustand aus 4 Atomen besteht: $P_4 = 124{,}0$. Wir sahen, dass das Schwefelmolekül bei 500^0 aus durchschnittlich 6 Atomen, bei 900^0 aber aus 2 Atomen (S_2) besteht. Bei dem Phosphor jedoch bleibt die Dampfdichte bis 1040^0 unverändert; erst in der Gelbglut findet theilweise Dissoziation statt.

Beim Verbrennen von Phosphor in Sauerstoff oder an der Luft entsteht Phosphorpentoxyd (P_2O_5). Der gewöhnliche Phosphor entzündet sich an der Luft schon bei 40^0, wie auch durch schwache Reibung; der rothe erst bei 260^0. Auch unter Wasser vermag der gewöhnliche Phosphor mit heller Flamme zu brennen. Man erhitzt dazu einige Phosphorstückchen in einem Kölbchen mit Wasser bis zum Schmelzen und leitet einen Sauerstoffstrom durch das Wasser. Mit Chlor, Brom und Jod verbindet sich der gelbe Phosphor sehr lebhaft schon bei gewöhnlicher Temperatur; wirft man ein Stückchen Phosphor in ein mit trockenem Chlorgas gefülltes

Gefäss, so entzündet es sich sogleich. Rother Phosphor reagirt mit den Halogenen erst beim Erwärmen. Auch mit den meisten Metallen verbindet sich Phosphor beim Erwärmen und scheidet einige Metalle aus der Lösung ihrer Salze aus. So fällt er aus einer Lösung von Silbernitrat Silber und Phosphorsilber (PAg_3); es dient daher diese Lösung als Gegengift bei Phosphorbrandwunden.

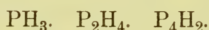
Das verschiedene Verhalten des gelben und des rothen Phosphors erklärt sich dadurch, dass bei der Bildung des rothen Phosphors aus gelbem eine bedeutende Wärmeentwicklung stattfindet:



$$\text{P gelb} = \text{P roth} + 19{,}2 \text{ Kal.}$$

Der rothe Phosphor enthält demnach weit weniger Energie als der gelbe; bei seiner Vereinigung mit anderen Körpern werden stets 19,2 Kal. weniger entwickelt; sie erfolgt daher langsamer und weniger energisch. Man kann annehmen, dass bei dem gelben Phosphor in Folge sehr lebhafter Eigenbewegungen der Atome (vergl. S. 99) ihre wechselseitige Affinität nur in sehr beschränktem Maasse zur Wirkung gelangen kann; sie sind lose aneinander gebunden und desshalb sehr reaktionsfähig. Bei dem Uebergang der gelben in die rothe oder in die metallische Art wird die Energie dieser Atombewegungen in thermische Energie verwandelt; nun können die Atome viel fester aneinander haften, wie vorher; das Molekül wird beständiger, die Wirkbarkeit ist vermindert. Früher, als man die Wärme noch als einen Stoff betrachtete, drückte man diese Verhältnisse sehr treffend durch die Bezeichnungen Kalorür — Körper mit geringem Wärmegehalt — und Kalorid — an Wärme reicher Körper — aus.

Verbindungen des Phosphors mit Wasserstoff.



PH_3. P_2H_4. P_4H_2.

Verbindungen des Phosphors mit Wasserstoff entstehen durch Einwirkung von naszirendem Wasserstoff auf Phosphor; so bei gelindem Erwärmen von verdünnter Schwefelsäure mit Zink und Phosphor (vgl. S. 161). Gewöhnlich gewinnt man sie durch Erhitzen von gelbem Phosphor mit konzentrirter Kali- oder Natronlauge, wobei Phosphorwasserstoffgas entweicht, das sich an der Luft von selbst entzündet, während in der Lösung ein Salz der unterphosphorigen Säure (s. diese) hinterbleibt.

Da das entwickelte Gas, in einem geschlossenen Gefässe mit Luft gemengt, heftig explodirt, verfährt man zu seiner Darstellung folgendermaassen. Man füllt einen kleinen gläsernen Kolben fast bis zur Mündung mit wässeriger Kalilauge an, bringt in ihn einige Phosphorstückchen und erhitzt auf einer Lampe (Fig. 55). Nachdem die Gasentwicklung begonnen und die Luft im Kolbenhalse verdrängt ist, schliesst man den Kolben mit dem die Gasableitungsröhre haltenden Korke. Das andere Ende der Röhre taucht man in warmes Wasser, um ein Verstopfen durch übergerissenen und in der Kälte erstarrenden Phosphor zu verhindern. Jede aus dem Wasser tretende Gasblase entzündet sich an der Luft und bildet aufsteigende weisse Nebelringe.

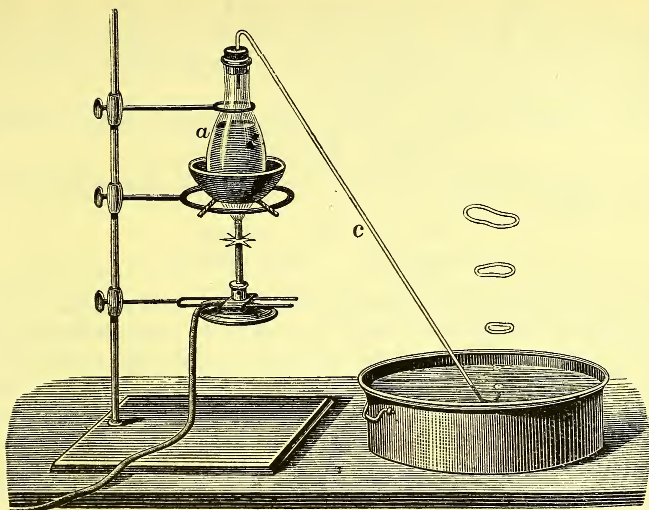
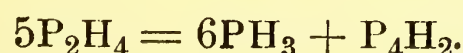


Fig. 55.

Das so erhaltene Gas besteht aus gasförmigem Phosphortrihydrür (PH_3) und Wasserstoff, dem eine geringe Menge des flüssigen Körpers P_2H_4 beigemengt ist, dessen Gegenwart das Gas an der Luft selbstentzündlich macht. Leitet man das Gas durch eine abgekühlte Röhre, so verdichtet sich darin der flüssige Phosphorwasserstoff P_2H_4; das entweichende Gas ist alsdann nicht mehr selbstentzündlich. Auch beim Leiten des Gases durch Alkohol, Aether oder starke Salzsäure wird die flüssige Verbindung P_2H_4 zurückgehalten oder zersetzt (s. u.).

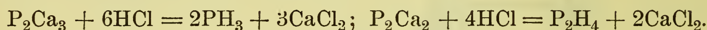
Der **flüssige Phosphorwasserstoff** P_2H_4, der durch Abkühlen aus dem selbstentzündlichen Gas abgeschieden wird, stellt eine farblose, in Wasser unlösliche, das Licht stark brechende Flüssigkeit vom spez. Gew. 1,012 dar, die bei 57° siedet [vgl. Gattermann u. Hausknecht, Berl. Ber. **23** (1890), 1174]. Er entzündet sich von selbst an der Luft und verbrennt mit hellem Lichte zu Phosphorpentoxyd und Wasser. Seine Gegenwart in brennbaren Gasen, wie Wasserstoff, Grubengas und Phosphorwasserstoff, ertheilt diesen die Selbstentzündlichkeit. In Berührung mit einigen Körpern, z. B. Kohle und Schwefel, wie auch durch die Einwirkung von Sonnenlicht und von starker Salzsäure zersetzt er sich in gasförmigen und festen Phosphorwasserstoff:



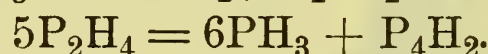
$$5P_2H_4 = 6PH_3 + P_4H_2.$$

Der **feste Phosphorwasserstoff** P_4H_2 (?) ist ein gelbes Pulver, das sich bei 160° oder durch Stoss entzündet. Er bildet sich auch durch Zersetzung von Phosphorcalcium mit Salzsäure.

Der **gasförmige Phosphorwasserstoff** PH_3 bildet sich, neben flüssigem und festem, ausser nach dem oben beschriebenen Verfahren auch durch Zersetzung von Phosphorcalcium (P_2Ca_3 bez. P_2Ca_2) mit Wasser oder Salzsäure:

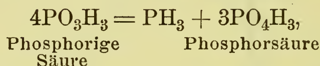


$$P_2Ca_3 + 6HCl = 2PH_3 + 3CaCl_2; \; P_2Ca_2 + 4HCl = P_2H_4 + 2CaCl_2.$$



$$5P_2H_4 = 6PH_3 + P_4H_2.$$

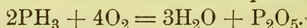
Ferner beim Glühen von phosphoriger und unterphosphoriger Säure (siehe diese):



$$\underset{\text{Phosphorige Säure}}{4PO_3H_3} = PH_3 + \underset{\text{Phosphorsäure}}{3PO_4H_3},$$

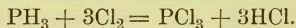
und beim Zerlegen von Jodphosphonium durch Alkalilauge (s. S. 157).

Er ist ein farbloses Gas, das widrig knoblauchähnlich riecht und in Alkohol etwas löslich ist. Seine Gasdichte beträgt 34,03 ($O_2 = 32$) oder 1,176 (Luft = 1). Er erstarrt bei $-133,5^0$ und siedet bei ungefähr -85^0. Das reine, von P_2H_4 freie Gas entzündet sich erst bei 100^0. Oxydationsmittel, z. B. rauchende Salpetersäure, machen es durch Bildung von P_2H_4 wieder selbstentzündlich. Es ist äusserst giftig. Durch Erhitzen und durch Einwirkung elektrischer Funken zersetzt sich Phosphorwasserstoff in Phosphor und Wasserstoff. Angezündet brennt er mit hell leuchtender Flamme, unter Verbreitung weisser Nebel von Phosphorsäureanhydrid (P_2O_5):



$$2PH_3 + 4O_2 = 3H_2O + P_2O_5.$$

Mit Chlorgas gemengt explodirt er heftig, unter Bildung von Dreifach-Chlorphosphor und Chlorwasserstoff:



$$PH_3 + 3Cl_2 = PCl_3 + 3HCl.$$

Wie Ammoniak besitzt auch Phosphortrihydrür basische Eigenschaften, jedoch in viel geringerem Grade. Es vereinigt sich mit Jod- und Bromwasserstoff zu krystallinischen, dem Chlorammonium ähnlichen Verbindungen:



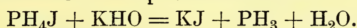
$$PH_3 + HJ = PH_4J.$$

Mit Chlorwasserstoff verbindet es sich erst bei -30 bis -35^0, oder bei gewöhnlicher Temperatur unter dem Drucke von 20 Atmosphären.

Die Gruppe PH_4, die in diesen Verbindungen die Rolle eines Metalles spielt, wird entsprechend dem Ammonium (S. 143) Phosphonium genannt. Das **Jodphosphonium** PH_4J wird leicht durch Zersetzung von Phosphorjodür P_2J_4 (S. 159) mit einer geringen Menge Wasser gewonnen, oder indem man zu gesättigter Jodwasserstoffsäure (22 Th.) gelben Phosphor (10 Th.) und nach einigen Stunden Jod (2 Th.) hinzufügt, wodurch die Flüssigkeit zu einer festen Masse von Phosphoniumjodid und phosphoriger Säure erstarrt.

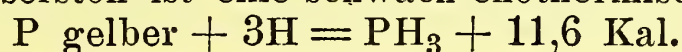
Jodphosphonium sublimirt sehr leicht, schon bei gewöhn-

licher Temperatur, in farblosen, glänzenden, würfelähnlichen Rhomboëdern, ein Verhalten, das zu seiner Reinigung benutzt wird. Es raucht an der Luft; durch Wasser zerfällt es in Jodwasserstoff und Phosphorwasserstoff; mit Kalilauge giebt es Jodkalium und reinen, nicht selbstentzündlichen Phosphorwasserstoff:



$$PH_4J + KHO = KJ + PH_3 + H_2O.$$

Phosphorwasserstoff ist eine schwach exothermische Verbindung:

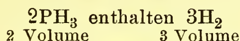


$$P \text{ gelber} + 3H = PH_3 + 11{,}6 \text{ Kal.}$$

Molekularformel des Phosphorwasserstoffs; Atomgewicht des Phosphors. Die Analyse des gasförmigen Phosphorwasserstoffs zeigt, dass er aus 1,01 Theil Wasserstoff und 10,33 Theilen Phosphor besteht. Wäre seine Molekularformel PH, so würde das Atomgewicht des Phosphors = 10,33 sein. Die vielfache Aehnlichkeit des Phosphorwasserstoffs mit dem Ammoniak NH_3, wie überhaupt der Phosphorverbindungen mit denen des Stickstoffs, spricht indessen für die Formel PH_3. Das Atomgewicht des Phosphors ist alsdann 31,00 ($= 3 \times 10{,}33$) und das Molekulargewicht des gasförmigen Phosphorwasserstoffs = 34,03:

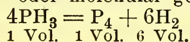
$$\begin{array}{ll} H_3 & = 3{,}03 \\ P & = 31{,}00 \\ \hline PH_3 & = 34{,}03. \end{array}$$

Diese Annahme wird durch die Gasdichte bestätigt. Entsprechend der Formel PH_3 müsste sie 34,03 sein — was auch der Versuch ergiebt. Ferner folgt aus der Molekularformel PH_3, dass in 2 Volumen des Gases 3 Volume Wasserstoff:



$$\underset{\text{2 Volume}}{2PH_3} \text{ enthalten } \underset{\text{3 Volume}}{3H_2}$$

oder in 1 Volum $1^1/_2$ Volum Wasserstoff enthalten sind. In der That findet man, wenn man das Gas in einem Eudiometer mittelst elektrischer Funken zersetzt, dass das Volum sich um die Hälfte vergrössert; das Gas besteht dann aus reinem Wasserstoff, während der Phosphor in festem Zustand ausgeschieden ist. Da im Gaszustande das Phosphormolekül aus 4 Atomen besteht (S. 153), so würde der aus 2 Vol. Phosphorwasserstoff ausgeschiedene Phosphor (62 Theile) in Dampfform $^1/_2$ Volum erfüllen; demnach sind in 2 Vol. Phosphorwasserstoff 3 Volume Wasserstoff und $^1/_2$ Volum Phosphordampf enthalten — oder molekular geschrieben:



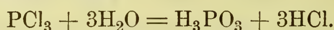
$$\underset{\text{1 Vol.}}{4PH_3} = \underset{\text{1 Vol.}}{P_4} + \underset{\text{6 Vol.}}{6H_2}$$

Verbindungen des Phosphors mit den Halogenen.

Phosphor vereinigt sich mit den Halogenen zu Verbindungen der Formeln PX_3 und PX_5, worin X ein Halogenatom bedeutet.

Phosphortrichlorid PCl_3 oder **Phosphorchlorür.** Man leitet trockenes Chlorgas in langsamem Strome über Phosphor, der in dem Kolben C (Fig. 49, S. 120) schwach erhitzt wird. Der Phosphor entzündet sich im Chlorgase, sich damit zu Phosphortrichlorid verbindend,

das überdestillirt und in der Vorlage D verdichtet wird. Das durch nochmalige Destillation gereinigte Phosphortrichlorid ist eine farblose, bei —112⁰ erstarrende, bei 76⁰ siedende Flüssigkeit von erstickendem Geruch; das spez. Gew. beträgt 1,613 bei 0⁰. Es raucht stark an feuchter Luft, indem es sich mit Wasser zu phosphoriger Säure und Salzsäure zersetzt:



$$PCl_3 + 3H_2O = H_3PO_3 + 3HCl.$$

Die Dampfdichte des Phosphortrichlorids entspricht der Molekularformel $PCl_3 = 137,35$.

Phosphorpentachlorid PCl_5, oder **Phosphorchlorid**, entsteht durch Einwirkung von Chlor auf das flüssige Phosphortrichlorid bez. von überschüssigem Chlor auf Phosphor. Es ist ein fester, krystallinischer, gelblich-weisser Körper, der an feuchter Luft stark raucht und beim Erhitzen, ohne zu schmelzen, unter theilweisem Zerfall in Phosphorchlorür und Chlor sublimirt. Unter erhöhtem Druck schmilzt es bei 148⁰.

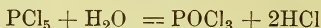
In einer Atmosphäre von Phosphorchlorür ist die Dampfdichte des Pentachlorids entsprechend der Molekularformel $PCl_5 = 208,25$ gefunden worden. Bei höheren Temperaturen nimmt die Dampfdichte beständig ab; die Moleküle PCl_5 zerfallen allmählich in die Moleküle PCl_3 und Cl_2. Die Zersetzungstemperatur, d. h. die Temperatur der halbvollendeten Zersetzung, liegt bei ungefähr 200⁰. Bei 300⁰ ist die Dissoziation vollständig; die Dampfdichte beträgt alsdann 104, d. h. der Dampf erfüllt ein doppelt so grosses Volum, als bei niedriger Temperatur. Dies erklärt sich aus dem Zerfallen von PCl_5 in PCl_3 und Cl_2, wobei aus n Molekülen 2n Moleküle gebildet werden:



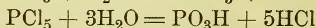
$$\underset{1\ \text{Vol.}}{PCl_5} = \underset{1\ \text{Vol.}}{PCl_3} + \underset{1\ \text{Vol.}}{Cl_2}$$

Dass in der That ein solches Zerfallen des Pentachlorids in Trichlorid und Chlor stattfindet, wird unter anderm dadurch bewiesen, dass der anfangs farblose Dampf mit steigender Temperatur die gelbgrüne Farbe des freien Chlors annimmt. Auch lassen sich Phosphorchlorür und Chlor von einander durch Diffusion trennen.

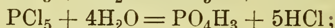
Fünffach Chlorphosphor wirkt sehr lebhaft auf Wasser ein und giebt damit, je nach den Mengenverhältnissen, Phosphoroxychlorid $POCl_3$, Metaphosphorsäure PO_3H oder Orthophosphorsäure PO_4H_3 neben Salzsäure:



$$PCl_5 + H_2O = POCl_3 + 2HCl$$



$$PCl_5 + 3H_2O = PO_3H + 5HCl$$



$$PCl_5 + 4H_2O = PO_4H_3 + 5HCl;$$

vergl. unter Phosphorsäure.

Die Verbindungen des Phosphors mit Brom und Jod sind den Chlorverbindungen sehr ähnlich. Man erhält sie durch Zusammenbringen der Bestandtheile in den durch die Formeln ausgedrückten

Gewichtsverhältnissen. Da die Vereinigung der Halogene mit gelbem Phosphor äusserst lebhaft vor sich geht, so verfährt man zweckmässig folgendermaassen: man löst den Phosphor in Schwefelkohlenstoff, fügt allmählich die berechnete Menge Brom oder Jod hinzu und destillirt dann den flüchtigen Schwefelkohlenstoff ab.

Phosphortribromid PBr_3 ist eine bei 175° siedende, farblose Flüssigkeit vom spez. Gew. 2,9 bei 0°. **Phosphorpentabromid** PBr_5, durch allmähliches Zufügen von 2Br zu PBr_3 zu erhalten, ist gelb, krystallinisch, schmilzt beim Erwärmen und zerfällt dann in Phosphorbromür und Brom. Mit Wasser zersetzen sich beide Körper ähnlich wie die Chlorverbindungen. **Phosphorchlorobromid** PCl_3Br_2 entsteht durch Vereinigung von Phosphorchlorür mit Brom in der Kälte; es ist eine gelbrothe Masse, die schon bei 35° in Phosphorchlorür und Brom zerfällt.

Phosphortrijodid PJ_3 bildet rothe Krystalle; es schmilzt bei 55° und destillirt bei höherer Temperatur unter Zersetzung. Das sogenannte **Phosphorjodür** P_2J_4 (dem P_2H_4 entsprechend) krystallisirt in schönen, orangerothen Nadeln oder Prismen; es schmilzt bei 110°. Seine Gasdichte ist bei 265° und 90,7 mm Druck, entsprechend dem Molekulargewicht P_2J_4, zu 569 gefunden worden. Durch Einwirkung von wenig Wasser wird es in phosphorige Säure, Phosphorwasserstoff und Jodwasserstoff (welche beide sich zu Jodphosphonium PH_4J vereinigen) zersetzt (vgl. S. 156).

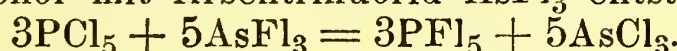
Besonders bemerkenswerth ist das von Thorpe dargestellte

Phosphorpentafluorid PFl_5, das durch Erwärmen von Dreifach- oder Fünffach-Chlorphosphor mit Arsentrifluorid $AsFl_3$ entsteht:

$$3PCl_5 + 5AsFl_3 = 3PFl_5 + 5AsCl_3.$$

Es ist ein farbloses, an feuchter Luft rauchendes Gas, das sich mit Wasser in Phosphorsäure und Fluorwasserstoff zersetzt. Die Gasdichte entspricht der Molekularformel $PFl_5 = 125{,}9$. Es verflüssigt sich bei 16° unter 46 Atm. Druck und erstarrt beim Entspannen des Druckes.

Es ist beachtenswerth, dass das Phosphorpentajodid nicht erhalten werden konnte und dass die Beständigkeit der Verbindungen PBr_5, PCl_5, PFl_5 mit Abnahme der Atomgewichte der Halogene stufenweise zunimmt; das Phosphorpentafluorid ist unzersetzt vergasbar.



Thermochemisches Verhalten. Während die Halogenverbindungen des Stickstoffs (ähnlich denen des Sauerstoffs) stark endothermisch sind, unter starker Wärmeabsorption gebildet werden und demgemäss leicht explodiren (s. S. 150) — stellen sich die Halogenverbindungen des Phosphors als exothermische dar. Die Wärmeentwicklung bei der Vereinigung von gelbem Phosphor (s. S. 153) mit Chlor entspricht den Formeln:

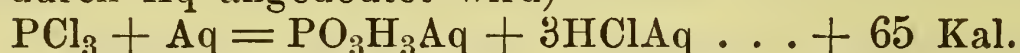
$$(P, Cl_3) = 75{,}5 \qquad (P, Cl_5) = 105.$$

Es zeigt sich hierin ein Uebergang zu den Halogenverbindungen der Metalle, die alle exothermisch sind. Dementsprechend nimmt auch die Bildungswärme der Halogenphosphorverbindungen mit steigendem Atomgewicht des Halogens ab:

$$(P, Cl_3) = 75{,}5 \qquad (P, Br_3) = 45 \qquad (P, J_3) = 10{,}9.$$

Der grossen Reaktionsfähigkeit aller dieser Halogenverbindungen mit Wasser entspricht die hierbei stattfindende grosse Wärmeentwicklung, z. B. für die Zersetzung von Phosphorchlorür mit soviel Wasser, dass bei weiterem

Verdünnen der entstandenen Lösung keine Wärmeentwicklung mehr stattfindet (was durch Aq angedeutet wird)



$$PCl_3 + Aq = PO_3H_3Aq + 3HClAq \ldots + 65 \text{ Kal.}$$

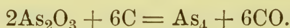
---

3. Arsen.

Atom: $As = 75$. Molekül: $As_4 = 300$.

Arsen ähnelt in vielfacher Beziehung dem Phosphor; es besitzt aber auch schon manche an ein Metall erinnernde Eigenschaften.

Arsen (Arsenicum) kommt in der Natur gediegen vor (Scherbenkobalt); häufiger in Verbindung mit Schwefel (Realgar As_2S_2, Auripigment As_2S_3), mit Sauerstoff (Arsenikblüthe As_2O_3) und mit Metallen (Arsenikkies, Misspickel FeSAs, Glanzkobalt CoSAs). Zur Darstellung von Arsen erhitzt man Arsenikkies mit der nöthigen Menge Eisen, wobei freies Arsen sublimirt, während Schwefeleisen zurückbleibt. Oder man erhitzt, nach einer allgemeinen Methode zur Darstellung der Metalle aus ihren Oxyden, Arsenoxyd (Arsenikblüthe) mit Kohle:



$$2As_2O_3 + 6C = As_4 + 6CO.$$

Arsen tritt in zwei Arten auf. *Hexagonal* krystallisirtes Arsen findet sich als Scherbenkobalt; dasselbe bildet sich stets beim Sublimiren von Arsen. Es besteht gewöhnlich aus einer grauweissen, mehr oder weniger metallglänzenden, schuppig krystallinischen Masse, kann aber auch in spitzen Pyramiden erhalten werden. Es besitzt das spez. Gew. 5,73, ist spröde und lässt sich leicht pulvern. Sog. amorphes Arsen ist nach Retgers mikrokrystallinisch und vermuthlich *regulär*; es entsteht neben der ersten Art, wenn man Arsen in einer Glasröhre im Wasserstoffstrom sublimirt (Bettendorff), ferner bei Zersetzung von Arsenwasserstoff durch Erhitzen. Es ist schwarz und wenig glänzend und besitzt das spez. Gew. 4,71. Beim Erhitzen auf 360^0 geht es unter Wärmeentwicklung in krystallinisches Arsen über.

Wenn Arsen bei Luftabschluss oder in einem indifferenten Gase unter gewöhnlichem Druck bis gegen 450^0 (dunkle Rothglut) erhitzt wird, so verdampft es, ohne vorher zu schmelzen. Unter starkem Druck, in einer zugeschmolzenen Röhre, vermag es zu schmelzen. Der Dampf hat eine zitronengelbe Farbe. Die Dampfdichte entspricht dem Molekulargewicht; da das Atomgewicht des Arsens $= 75$ ist, so folgt daraus, dass das Gasmolekül des Arsens, wie das des Phosphors, aus 4 Atomen besteht. Bei Weissglut (ung. 1700^0) sinkt die Dichte bis beinahe auf die Hälfte, woraus hervor-

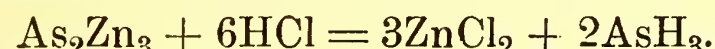
geht, dass alsdann der Arsendampf zum grössten Theil aus zweiatomigen Molekülen besteht ($As_2 = 150$).

An trockener Luft verändert sich Arsen nicht. Beim Erhitzen an der Luft entzündet es sich schon gegen 180° und verbrennt mit bläulicher Flamme unter Verbreitung von Knoblauchgeruch zu arseniger Säure As_2O_3. Es verbindet sich mit den meisten Elementen. Wirft man gepulvertes Arsen in Chlorgas, so entzündet es sich. Mit den Metallen vereinigt es sich in der Hitze zu Arsenmetallen.

Bemerkenswerth ist, dass Arsen in seinen Metallverbindungen dem Schwefel gleicht, obgleich es zur Stickstoffgruppe gehört und seine übrigen Verbindungen denen des Schwefels nicht ähnlich sind. So haben die Schwefel- und Arsenmetalle ähnliche Formeln und sind mit einander isomorph; in ihnen können Schwefel und Arsen sich gegenseitig in atomistischen Verhältnissen ersetzen; z. B. FeS_2, $FeAs_2$ und $Fe(SAs)$.

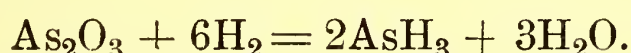
Verbindungen des Arsens mit Wasserstoff.

Arsenwasserstoff $AsH_3 = 78{,}03$. Wie Stickstoff und Phosphor, so bildet auch Arsen mit 3 Atomen Wasserstoff eine gasförmige Verbindung. Man erhält sie in reinem Zustande durch Einwirkung von verdünnter Schwefelsäure und Salzsäure auf eine Legirung von Zink mit Arsen:



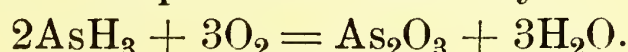
$$As_2Zn_3 + 6HCl = 3ZnCl_2 + 2AsH_3.$$

Sie bildet sich auch bei der Einwirkung von naszirendem Wasserstoff (Zink und Schwefelsäure) auf viele Arsenverbindungen, wie z. B. auf Arsenoxyd:



$$As_2O_3 + 6H_2 = 2AsH_3 + 3H_2O.$$

Arsenwasserstoff, von Scheele 1755 entdeckt, ist ein farbloses Gas von starkem, widrigen Geruch und äusserst giftiger Wirkung. Durch Abkühlen lässt sich Arsenwasserstoff verflüssigen und auch fest machen; er schmilzt bei —113,5° und siedet bei —55°. Seine Gasdichte beträgt 78,03 ($O_2 = 32$) oder 2,69 (Luft = 1). Angezündet brennt der Arsenwasserstoff mit fahlblauer Flamme unter Entwicklung weisser Dämpfe von Arsenoxyd:

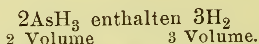


$$2AsH_3 + 3O_2 = As_2O_3 + 3H_2O.$$

Durch schwache Glühhitze, wie auch durch elektrische Funken, wird er in Arsen und Wasserstoff zerlegt; leitet man das Gas durch eine erhitzte Glasröhre, so setzt sich das ausgeschiedene Arsen hinter der erhitzten Stelle als metallisch glänzender Ueberzug ab (Arsenspiegel). Ein kalter in die Arsenwasserstoff-Flamme gehaltener Körper, z. B. eine Porzellanschale, überzieht sich mit

einem schwarzen Anfluge von Arsen (Arsenflecken). Chemisch verhält sich Arsenwasserstoff dem Phosphorwasserstoff sehr ähnlich, besitzt aber kaum noch basische Eigenschaften und giebt mit den Halogenwasserstoffen keine Verbindungen.

Der Analyse nach besteht Arsenwasserstoff aus 1,01 Gewichtstheilen Wasserstoff und 25 Theilen Arsen. Wenn man ihm, wegen seiner Aehnlichkeit mit Phosphorwasserstoff, die Formel AsH_3 zuschreibt, so ist das Atomgewicht des Arsens 75 ($= 3 \times 25$) und das Molekulargewicht $AsH_3 = 78{,}03$. Dem entspricht auch die Bestimmung der Gasdichte. Ferner folgt aus der Formel, dass in 2 Volumen Arsenwasserstoff 3 Volume Wasserstoff enthalten sind:



$$\underset{\text{2 Volume}}{2AsH_3} \text{ enthalten } \underset{\text{3 Volume.}}{3H_2}$$

Man überzeugt sich davon leicht, wenn man das Gas in einem Eudiometer durch elektrische Funken zerlegt (vgl. S. 132).

Verfahren von Marsh zur Auffindung von Arsen.

Die oben beschriebene Bildungsweise des Arsenwasserstoffs und seine leichte Erkennbarkeit gestatten es, Arsen in seinen Verbindungen sehr sicher nachzuweisen — eine Aufgabe, die wegen der leichten Zugänglichkeit und vielfachen Anwendung giftiger

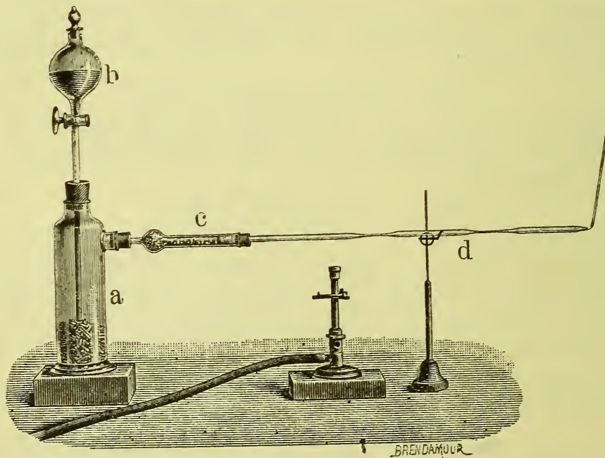


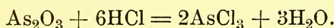
Fig. 56.

Arsenverbindungen sehr wichtig ist. Man entwickelt in einer Flasche (Fig. 56 a) Wasserstoff durch Einwirkung verdünnter Schwefelsäure auf Zink und fügt dann durch die Trichterröhre b die Lösung des auf Arsen zu prüfenden Stoffes hinzu. Das ent-

wickelte Gas, ein Gemenge von Wasserstoff und Arsenwasserstoff, wird zunächst in der mit Chlorcalcium gefüllten Röhre c getrocknet und entweicht durch eine Röhre aus schwer schmelzbarem Glase, die an mehreren Stellen durch Ausziehen verengt ist (d). Entzündet man den entweichenden Wasserstoff (nachdem vorher alle Luft aus dem Gefässe verdrängt ist — da sonst Knallgas vorhanden wäre), so brennt er, falls Arsenwasserstoff zugegen, mit bläulichweisser Flamme und Entwicklung weisser Dämpfe. Hält man in die Flamme eine kalte Porzellanschale, so entstehen auf ihr dunkle Arsenflecken (s. oben). Erhitzt man die Röhre (wie auf Fig. 56 angedeutet), so bildet sich an der nächstliegenden Verengung ein Arsenspiegel. Nach diesem Verfahren lassen sich leicht Spuren von Arsen auffinden.

Ausser dem gew. Arsenwasserstoff AsH_3 wäre, wegen des flüssigen und festen Phosphorwasserstoffs (P_2H_4 und P_4H_2), das Bestehen von As_2H_4 und As_4H_2 vorherzusehen. As_2H_4 ist nicht bekannt; es giebt jedoch Abkömmlinge davon, die an Stelle von Wasserstoff Kohlenwasserstoffgruppen enthalten, wie das Kakodyl $As_2(CH_3)_4 = (CH_3)_2As\text{-}As(CH_3)_2$. Aehnliche Verbindungen bildet auch der Stickstoff, wie $(CH_3)_2N\text{-}NH_2$ und $(CH_3)NH\text{-}NH_2$, die sich von dem Diamid oder Hydrazin $N_2H_4 = H_2N\text{-}NH_2$ (S. 147) ableiten.

Fester Arsenwasserstoff As_4H_2 entsteht durch Einwirkung von naszirendem Wasserstoff auf Arsenverbindungen bei Gegenwart von Salpetersäure. Er bildet ein rothbraunes Pulver, das sich in der Hitze zersetzt. Nach Retgers wird die braune Farbe der Arsenflecken und -spiegel (s. o.) durch festen, in Kalilauge löslichen Arsenwasserstoff hervorgerufen.



Verbindungen des Arsens mit den Halogenen.

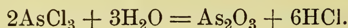
Die Halogenverbindungen des Arsens sind denen des Phosphors ähnlich und entstehen wie diese unmittelbar aus den Elementen; doch ist von den der Formel AsX_5 entsprechenden Verbindungen (vgl. S. 157) nur das Fluorid in Verbindung mit Fluorkalium bekannt. Die Metallähnlichkeit des Arsens äussert sich darin, dass das Chlorarsen, ähnlich wie die Chlormetalle, auch durch Einwirkung von Salzsäure auf das Oxyd des Arsens, die arsenige Säure, erhalten werden kann:

$$As_2O_3 + 6HCl = 2AsCl_3 + 3H_2O.$$

Kocht man eine Lösung von arseniger Säure in starker Salzsäure, so entweicht mit den Dämpfen Arsentrichlorid.

Arsentrichlorid $AsCl_3$ ist eine farblose, ölige, an der Luft rauchende Flüssigkeit vom spez. Gew. 2,2. Sie erstarrt bei niederer Temperatur und schmilzt wieder bei -18^0; sie siedet bei 130^0. Die Dampfdichte entspricht der Molekularformel $AsCl_3 = 181{,}35$. In einer kleinen Menge Wasser löst sich das Trichlorid unverändert

auf; durch viel Wasser wird es in Arsenoxyd und Salzsäure zersetzt:



$$2AsCl_3 + 3H_2O = As_2O_3 + 6HCl.$$

Arsentribromid $AsBr_3$ ist eine weisse krystallinische Masse; es schmilzt bei 20° und siedet bei 220°. **Arsentrijodid** AsJ_3 bildet rothe Krystalle vom Schmelzpunkt 146°. **Arsentrifluorid** $AsFl_3$, eine an der Luft stark rauchende Flüssigkeit, siedet bei 63°. Es entsteht durch Destillation von Arsenchlorür oder arseniger Säure mit Fluorcalcium und Schwefelsäure.

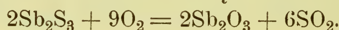
---

4. Antimon.

Atom: $Sb = 120$.

Die Aehnlichkeit mit den Metallen, die schon beim Arsen zum Ausdruck kommt, äussert sich noch deutlicher beim Antimon, jedoch ohne dass die Beziehungen zu den metalloïden Elementen Arsen und Phosphor verloren gehen. Seinen physikalischen Eigenschaften nach gleicht das Antimon einem Metalle.

Antimon (Stibium von στίβι, Spiessglanzhaltige Schminke) findet sich in der Natur hauptsächlich in Verbindung mit Schwefel als Grauspiessglanz Sb_2S_3 (Japan, Oesterreich-Ungarn); in Verbindung mit Schwefel und Metallen kommt es, fast stets von Arsen begleitet, in vielen Erzen vor. Zu seiner Darstellung wird Grauspiessglanz in Flammöfen geröstet, d. h bei Luftzutritt erhitzt, wobei der Schwefel verbrennt und Antimontrioxyd hinterbleibt (Röstarbeit):



$$2Sb_2S_3 + 9O_2 = 2Sb_2O_3 + 6SO_2.$$

Das Oxyd wird dann mit Kohle geglüht, wodurch es zu Metall reduzirt wird (allgemeines Verfahren zur Abscheidung der Metalle). Man kann auch Antimon durch Erhitzen von Schwefelantimon mit Eisen gewinnen, wobei sich Antimon unter dem geschmolzenen Schwefeleisen als Metallregulus absetzt (Niederschlagsarbeit):



$$Sb_2S_3 + 3Fe = 2Sb + 3FeS.$$

Das so erhaltene käufliche Antimon wird in der Art gereinigt, dass man es mehrmals mit etwas Salpeter schmilzt, wodurch Arsen, Schwefel und Blei entfernt werden. Chemisch reines Antimon erhält man durch Reduktion von reinem Antimonoxyd.

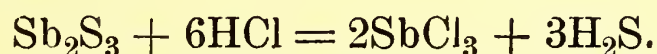
Antimon ist ein silberweisses, stark glänzendes Metall von blättrig-krystallinischem Gefüge; spez. Gew. = 6,71. Es krystallisirt, wie Arsen, in Rhomboëdern, ist sehr spröde und lässt sich leicht zerstossen. Es schmilzt bei 430° und verdampft zwischen 1500 und 1700°; aus der Dichte des Dampfes ergiebt sich, dass das Molekül des Antimons nicht wie das von Phosphor aus vier Atomen, son-

dern wie das des Arsens bei derselben Temperatur aus 2 Atomen besteht [Biltz, Zeitschrift f. phys. Chem. **19** (1896) 385]. Bei gewöhnlicher Temperatur verändert es sich nicht an der Luft; beim Erhitzen verbrennt es mit grünlich-blauer Flamme unter Bildung weisser Dämpfe von Antimonoxyd (Sb_2O_3). Gleich Phosphor und Arsen verbindet es sich mit den Halogenen; gepulvertes Antimon entzündet sich in Chlorgas. In Salzsäure ist es unlöslich; durch Salpetersäure wird es, je nach deren Stärke und Temperatur, zu Antimonoxyd oder Antimonsäure oxydirt.

Antimonwasserstoff SbH_3 bildet sich in ähnlicher Weise wie Arsenwasserstoff, gleicht ihm sehr, ist aber bis jetzt nur gemengt mit Wasserstoff erhalten worden. Er ist ein farbloses Gas von eigenthümlichem Geruch, welches angezündet mit grünlich weisser Flamme unter Bildung weisser Dämpfe von Antimonoxyd Sb_2O_3 brennt. Durch Glühhitze wird er in Antimon und Wasserstoff zersetzt. Im Apparate von Marsh (Fig. 56, S. 162) giebt er, ähnlich wie Arsenwasserstoff, einen metallischen Antimonspiegel und Antimonflecke. Der Antimonspiegel unterscheidet sich vom Arsenspiegel durch dunklere Farbe, geringern Glanz, Unlöslichkeit in einer Lösung von Natriumhypochlorit (ClONa); ferner durch geringere Flüchtigkeit im Wasserstoffstrom. Arsenwasserstoff wird auch aus alkalischen Flüssigkeiten, worin sich Wasserstoff entwickelt — z. B. Kalilauge und Zink — erhalten; Antimonwasserstoff nicht.

Verbindungen des Antimons mit den Halogenen.

Antimontrichlorid $SbCl_3$, oder Antimonchlorür, entsteht durch Einwirkung von Chlor auf Antimon oder Schwefelantimon (Sb_2S_3), leichter durch Lösen von Antimonoxyd oder Schwefelantimon in starker Salzsäure:

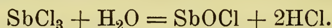


$$Sb_2S_3 + 6HCl = 2SbCl_3 + 3H_2S.$$

Die Lösung wird durch Verdampfen konzentrirt und schliesslich destillirt.

Antimonchlorür ist eine farblose, blättrig-krystallinische, weiche Masse *(Butyrum Antimonii)*; es schmilzt bei 73° und siedet bei 223°. Die Dampfdichte entspricht der Molekularformel $SbCl_3 = 226{,}35$. An der Luft zieht Antimonchlorür Wasser an und zerfliesst. In Salzsäure-haltigem Wasser löst es sich unverändert (Liquor Stibii chlorati). Durch viel Wasser wird es zersetzt; die Lösung trübt sich, und es scheidet sich ein weisses Pulver aus — nach einem italieni-

schen Arzte Victor Algarotus, der es als Heilmittel verwendete, Algarotpuler genannt:

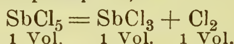


$$SbCl_3 + H_2O = SbOCl + 2HCl.$$

Die Zusammensetzung des Algarotpulvers ändert sich mit den Bedingungen der Darstellung; sie entspricht meist der Formel $2(SbOCl).Sb_2O_3$. Das reine **Antimonoxychlorür** SbOCl, durch Erhitzen von Antimonchlorür mit Alkohol erhalten, bildet farblose Krystalle; es wird durch Wasser unter Bildung von basischen Oxychloriden zersetzt.

Während die Metallchloride bei gew. Temperatur durch Wasser nicht zerlegt werden, zeigt sich in der leichten Zersetzbarkeit der Halogenverbindungen des Antimons dessen Metalloïdähnlichkeit.

Antimonpentachlorid $SbCl_5$, oder Antimonchlorid, entsteht durch Einwirkung überschüssigen Chlors auf Antimon oder Antimonchlorür; es bildet eine gelbliche, an der Luft stark rauchende Flüssigkeit, die in der Kälte krystallinisch erstarrt; Schmelzp. -6^0. Beim Erhitzen unter gewöhnlichem Drucke zerfällt es theilweise, ähnlich wie fünffach Chlorphosphor, in Antimonchlorür und Chlor:



$$\underset{1\ \text{Vol.}}{SbCl_5} = \underset{1\ \text{Vol.}}{SbCl_3} + \underset{1\ \text{Vol.}}{Cl_2}$$

Bei 218^0 und 58 Mm. Druck vergast es fast unzersetzt; seine Gasdichte entspricht dann der Formel $SbCl_5$. Durch viel Wasser wird das Pentachlorid in Pyroantimonsäure ($Sb_2O_7H_4$) und Salzsäure zerlegt; mit 1 Mol. Wasser verbindet es sich zu einem bei ung. 90^0 schmelzenden, krystallisirbaren Hydrate $SbCl_5.H_2O$, mit 4 Mol. zu einer harten krystallinischen Masse $SbCl_5.4H_2O$ [Anschütz und Evans, Ann. Chem. 239 (1887), 285]. Auch in der Bildung dieser Hydrate äussert sich die Metallnatur von Antimon; keines der beiden Chloride des rein metalloïden Phosphors liefert ein Hydrat; beide werden auch durch wenig Wasser sofort unter Bildung von Salzsäure zersetzt.

Antimontribromid $SbBr_3$ ist ein weisser krystallinischer Körper; es schmilzt bei 93^0 und destillirt bei 275^0. Das rothe **Antimontrijodid** SbJ_3 krystallisirt in drei verschiedenen Krystallsystemen; es schmilzt bei 166^0 und siedet bei 400^0. **Antimonpentajodid** SbJ_5 ist dunkelbraun und schmilzt gegen 78^0. **Antimontrifluorid** $SbFl_3$, durch Auflösen von Antimonoxyd in Flusssäure erhalten, krystallisirt in farblosen rhombischen Pyramiden; es zerfliesst an der Luft; durch kaltes Wasser wird es nicht zersetzt. Seine Verbindung mit schwefelsaurem Ammoniak dient in der Färberei als Beize. **Antimonpentafluorid** $SbFl_5$ ist gummiartig; es liefert mit Salzen organischer Basen gut krystallisirende Doppelsalze.

Zu der Gruppe: Stickstoff, Phosphor, Arsen und Antimon gehört noch **Wismuth**, Bi = 208,5, dessen Halogenverbindungen

den entsprechenden von Arsen und Antimon vielfach gleichen, z. B. $BiCl_3$, BiJ_3, BiOCl. Indessen verhält sich Wismuth doch vorwiegend wie ein Metall. So verbindet sich Wismuth nicht mit Wasserstoff, und Wismuthoxyd Bi_2O_3, das dem säurebildenden Arsenoxyd As_2O_3 entspricht, besitzt nur basische Eigenschaften. Wir werden daher Wismuth und seine Verbindungen bei den Metallen betrachten.

Zusammenstellung der Elemente der Stickstoffgruppe.

Wie die Elemente der Chlor- und der Sauerstoffgruppe so zeigen auch Stickstoff, Phosphor, Arsen und Antimon in ihren physikalischen Eigenschaften gradweise Unterschiede, die mit der Grösse des Atomgewichts zusammenhängen. Auch hier erscheint mit der Erhöhung des Atomgewichts der Stoff gleichsam verdichtet; Schmelzbarkeit und Flüchtigkeit sind verringert; die Aehnlichkeit mit den wirklichen Metallen kommt immer mehr zum Vorschein:

	N	P	As	Sb
Atomgewicht	14,04	31,0	75	120
Spezif. Gewicht	0,9 (fest)	1,8 u. 2,1	4,7 u. 5,7	66,7
Schmelzpunkt	-214^0 (60 Mm.)	44^0	Rothglühhitze	
Dampfdichte ($O_2 = 32$)	28,08	124,0	150	240

In ihren chemischen Eigenschaften gleichen sich diese Elemente allerdings nicht in demselben Maasse wie die Halogene oder wie Schwefel, Selen und Tellur. Nur Arsen und Antimon ergeben sich sofort als chemisch mit einander verwandt zu erkennen; ganz besonders auffallend dagegen ist die Verschiedenheit zwischen dem ungemein reaktionsfähigen Phosphor in der gelben Art und dem so wirkungsarmen Stickstoff, dem höchstens der rothe Phosphor verglichen werden könnte. Auch in dem Verhalten vieler ihrer Verbindungen spiegelt sich diese Verschiedenheit wieder, wie wir dies schon bei den Halogenverbindungen (NCl_3, NJ_3—PCl_3, PJ_3) gesehen haben und bei denen mit Sauerstoff wiederfinden werden.

Mit Ausnahme des schon ganz metallischen Wismuths bilden die Elemente dieser Gruppe mit 3 Atomen Wasserstoff gasförmige Verbindungen. Das Ammoniak NH_3 hat stark basische Eigenschaften und vereinigt sich mit allen Säuren zu Ammoniumsalzen; der Phosphorwasserstoff PH_3 verbindet sich bei gewöhnlicher Temperatur nur mit Bromwasserstoff und Jodwasserstoff zu salzartigen Verbindungen. Antimonwasserstoff und Arsenwasserstoff zeigen keine basischen Eigenschaften mehr. Es giebt jedoch Verbindungen

des Arsens und Antimons, wie auch der beiden vorhergehenden Elemente, mit Kohlenwasserstoffgruppen (z. B. mit CH_3 und C_2H_5), die den Wasserstoffverbindungen entsprechend gebaut und ihnen sehr ähnlich sind. Diese Körper, wie $As(CH_3)_3$ und $Sb(CH_3)_3$, die in der organischen Chemie abgehandelt werden, haben basische Eigenschaften und bilden Verbindungen, die den Ammoniumsalzen entsprechen. Verbindungen, die dem Hydroxylamin und der Stickstoffwasserstoffsäure entsprechen, sind von Arsen und Antimon nicht bekannt.

Eine ähnliche Abstufung wie die Wasserstoffverbindungen zeigen auch die Sauerstoffverbindungen dieser Elemente. Mit Erhöhung des Atomgewichts, mit der die Metallähnlichkeit wächst, verändert sich auch das Wesen der Oxyde; diejenigen der niederen Glieder bilden starke Säuren, die der höheren sind mehr basischer Natur.

Gruppe des Kohlenstoffs.

Zu dieser Gruppe gehören die Metalloïde Kohlenstoff und Silicium und die Metalle Germanium und Zinn. Sie vereinigen sich mit je 4 Atomen Wasserstoff oder 4 Atomen der Halogene.

1. Kohlenstoff.

Atom: C = 12,00.

In freiem Zustande findet sich Kohlenstoff als Diamant und Graphit. Gebunden bildet er den wesentlichsten Bestandtheil aller dem Thier- und dem Pflanzenreich entstammenden Stoffe, die man als *organische* zu bezeichnen pflegt. Besonders reich an ihm sind Torf, Braunkohle, Steinkohle, Anthracit — die durch langsame Verwesung von Pflanzentheilen entstanden sind. In Verbindung mit Wasserstoff bildet er die Mineralöle und Pecharten — das Steinöl, Erdöl oder Petroleum, den Asphalt. Kohlenstoff findet sich als Kohlensäure in der Luft und vielen Wässern; in Form kohlensaurer Salze, als Marmor, Kalkstein, Dolomit ist er am Aufbau von Gebirgen betheiligt.

Der freie Kohlenstoff tritt in verschiedenen allotropischen Arten auf, die man auf die drei Hauptformen: *Diamant*, *Graphit* und *amorphe Kohle* zurückführen kann. In allen diesen Spielarten ist der Kohlenstoff ein fester, nicht schmelzbarer Körper, der sich erst bei ungefähr 3500° im elektrischen Flammenbogen ver-

flüchtigt, — was durch die Annahme erklärt wird, dass die Kohlenstoffmoleküle aus einer grossen Anzahl Kohlenstoffatome zusammengesetzt sind (vgl. S. 115). Alle Arten des Kohlenstoffs sind sehr beständig und wenig reaktionsfähig; alle verbrennen zu Kohlendioxydgas.

1) Diamant kommt in einigen Gegenden (in Indien, Brasilien, Süd-Afrika) im angeschwemmten Boden, seltener in Itacolumit, Glimmerschiefer, Xanthophyllit eingewachsen vor. Er wurde neuerdings in dem Meteoreisen vom Cañon Diablo gefunden. Diamant besitzt starken Glanz, grosses Lichtbrechungsvermögen und von allen Körpern die grösste Härte. Krystallisirt in Formen des regulären Systems, meist in Rhombendodekaëdern, selten in Oktaëdern. Gewöhnlich ist er ganz farblos und durchsichtig, zuweilen aber auch durch Beimengungen gefärbt. Sein spez. Gew. beträgt 3,5. Nur bei der grössten Hitze, zwischen den Polen einer starken galvanischen Batterie, erweicht er etwas und verwandelt sich in eine graphitähnliche Masse. In Sauerstoffgas auf 700—800° erhitzt, verbrennt er zu Kohlendioxydgas [vergl. Berl. Ber. **23** (1890), 2409]. Durch die Einwirkung eines Gemenges von Salpetersäure und Kaliumchlorat wird er fast gar nicht angegriffen.

Neuerdings ist Diamant künstlich dargestellt worden. Geschmolzenes Eisen besitzt die Fähigkeit, Kohlenstoff aufzulösen, der beim Erkalten grossentheils als Graphit auskrystallisirt. Als Eisen bei sehr hohen Temperaturen mit Kohlenstoff gesättigt und dann schnell abgekühlt wurde, so dass seine inneren Partieen durch die Zusammenziehung der äusseren beim schnellen Erstarren unter einem hohen Drucke standen, krystallisirte der Kohlenstoff in Form von Diamant aus (Moissan). Auch geschmolzener Olivin (Magnesiumsilikat) löst Kohlenstoff auf, der beim Erkalten sich in Form sehr kleiner Diamanten wieder abscheidet.

2) Graphit (*γράφειν*, schreiben) auch Wasserblei, Reissblei genannt, ist durch die Fähigkeit gekennzeichnet, beim Erhitzen mit einem Gemenge von Kaliumchlorat und Salpetersäure Graphitsäure zu bilden; durch alkalisches Kaliumpermanganat, oder als positive Elektrode bei der Elektrolyse alkalischer Lösungen angewandt, wird er, gleich der amorphen Kohle, zu Mellithsäure oxydirt. (Vgl. Richter-Anschütz, Organ. Chemie.) Er findet sich in den ältesten Gebirgsarten abgelagert, von vorzüglicher Qualität namentlich am Altai in Sibirien. Er kommt zuweilen krystallisirt in sechsseitigen Tafeln vor, meist aber als scheinbar amorphe, grauschwarze, glänzende, weiche Masse, die zu Bleistiften verwendet wird. Sein spez. Gew. beträgt 2,25. Er leitet gut die Wärme und Elektrizität Er verändert sich (bei Luftabschluss) selbst bei den höchsten Temperaturen nicht; er ist die bei hoher Temperatur allein beständige Art von Kohlenstoff, in die beim Erhitzen die anderen übergehen. Im Sauerstoffstrom erhitzt, verbrennt Graphit meist schwieriger als der Diamant zu Kohlendioxyd, unter Rücklassung von 2—5% Asche. Zur Reinigung werden die schlechteren, viele Beimengungen enthaltenden Graphitarten in Pulverform mit Kaliumchlorat und Schwefelsäure erhitzt; das Produkt wird mit Wasser ausgewaschen und der Rückstand geglüht (Brody'scher Graphit). Nach Luzi giebt es zwei Arten von Graphit: Graphitit und wirklichen Graphit. Die Graphitite blähen sich nicht auf, wenn sie mit rother rauchender Salpetersäure befeuchtet und dann stark geglüht werden (Passauer und sibirischer Graphit). Die Graphite blähen sich bei

gleicher Behandlung stark auf (Graphit von Zeylon, New-York, Ticonderoga); vergl. Berl. Ber. **26** (1893), 890.

Künstlich lässt sich der Graphit durch Lösen von amorpher Kohle in geschmolzenem Eisen erhalten; beim Erkalten des Eisens scheidet sich ein Theil des aufgelösten Kohlenstoffs in hexagonalen, glänzenden Blättchen aus.

3) Amorphe Kohle (*α* priv. und *μορφή*, Gestalt) wird durch Verkohlung organischer (kohlenstoffhaltiger) Stoffe erhalten; sie findet sich fossil vor. Durch Einwirkung von Salpetersäure und Kaliumchlorat wird sie schon in der Kälte in braune, in Wasser lösliche Körper verwandelt. Die reinste amorphe Kohle ist der Kienruss, der durch unvollständige Verbrennung sehr kohlenstoffreicher Harze und Oele (wie Terpentinöl) gewonnen wird. Die Gaskohle, auch metallische Kohle genannt, die sich bei der Leuchtgasbereitung in den glühenden Röhren absetzt, ist sehr hart, besitzt metallischen Glanz und leitet die Elektrizität gut, weshalb sie in der Elektrotechnik benutzt wird. Die Koks, durch Glühen von Steinkohlen erhalten, bilden eine zusammengesinterte Masse, die Wärme und Elektrizität gleichfalls gut leitet. Die Holzkohle ist sehr porig und besitzt die Fähigkeit, manche Gase nnd Dämpfe aufzunehmen. So werden durch 1 Volum Holzkohle 90 Volume Ammoniak, 55 Volume Schwefelwasserstoff, 9 Volume Sauerstoff verdichtet; bei 100^0 und unter der Luftpumpe entweichen die Gase wieder. Da die Holzkohle auch riechende und faulige Stoffe aufnimmt, wird sie als Desinfektionsmittel angewandt. Die Thierkohle, durch Verkohlung thierischer Stoffe erhalten (Knochenhohle, Blutkohle), besitzt in hohem Grade die Fähigkeit, manche Farbstoffe ihren Lösungen zu entziehen und dient daher vielfach zum Entfärben von Lösungen.

Alle diese Kohlearten enthalten in wechselnder Menge neben Stickstoff und Wasserstoff auch mineralische Stoffe, die beim Verbrennen der Kohle als Asche zurückbleiben. Durch Behandeln der Kohle mit Salzsäure lassen sich ihr fast alle mineralischen Bestandtheile entziehen.

Die fossilen Kohlearten, Steinkohle, Braunkohle, Torf, sind durch eine eigenthümliche, langsame Verwesung des Holzfaserstoffs entstanden, der hierbei allmählich Sauerstoff und Wasserstoff verliert und dadurch an Kohlenstoff reicher wird. Die Steinkohle enthält bis zu 90$^0/_0$, die Braunkohle bis zu 70$^0/_0$ Kohlenstoff. Die an Kohlenstoff reichste fossile Kohle, das letzte Erzeugniss der Umwandlung, ist der Anthracit, der alles organische Gefüge verloren hat und 96—98$^0/_0$ Kohlenstoff enthält.

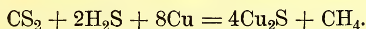
Verbindungen des Kohlenstoffs mit Wasserstoff.

Der Kohlenstoff bildet mit dem Wasserstoff eine unbegrenzte Anzahl von Verbindungen, in welche auch alle anderen Elemente, namentlich Sauerstoff und Stickstoff eintreten können. Diese Kohlenstoffverbindungen sind organische Verbindungen genannt worden, weil sie früher ausschliesslich aus Lebewesen (Organismen; *ὄργανον*, Werkzeug) gewonnen wurden und man der Ansicht war, dass sie unter dem Einfluss anderer Kräfte entständen, als die Stoffe der unbelebten Natur. Gegenwärtig kann man die meisten Kohlen-

stoffverbindungen künstlich aus den Elementen nach einfachen synthetischen Methoden darstellen und wir wissen daher, dass sie sich durch ihre Entstehungsart nicht wesentlich von den Mineralstoffen unterscheiden. Die Kohlenstoffverbindungen müssten demnach im Zusammenhange mit allen übrigen chemischen Verbindungen beschrieben werden. Indessen ist das nicht ausführbar, ohne die Uebersichtlichkeit zu Gunsten einer todten Systematik zu opfern. Die Kohlenstoffverbindungen sind so zahlreich und besitzen so vielfache Eigenthümlichkeiten, dass es zweckmässig erscheint, sie getrennt von den anderen Verbindungen in einem besonderen Theile der Chemie abzuhandeln, den man, altem Brauche nach, organische Chemie nennt. Im Gegensatz hierzu bezeichnet man die Chemie aller anderen Körper als anorganische Chemie. Es werden daher hier nur die einfachsten Kohlenstoffverbindungen betrachtet werden.

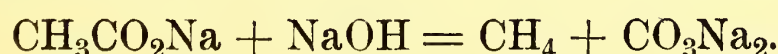
Die unmittelbare Vereinigung von Kohlenstoff mit Wasserstoff findet nur unter dem Einflusse des elektrischen Flammenbogens statt, wobei Acetylen (C_2H_2) gebildet wird. Alle anderen Kohlenstoff-Verbindungen werden auf verschiedenen Umwegen erhalten.

Methan oder **Grubengas** CH_4. Dieser einfachste Kohlenwasserstoff ist die an Wasserstoff reichste chemische Verbindung, die wir kennen; er enthält davon 25,18 im Hundert. Er bildet sich bei der Fäulniss organischer Stoffe unter Wasser (in Sümpfen, daher auch Sumpfgas genannt, und in Kohlenbergwerken); er ist in den Darmgasen enthalten. In manchen Gegenden entströmt er in grossen Mengen der Erde; so bei Baku am Kaspischen Meere und in Pennsylvanien und Ohio, wo das den Petroleumquellen entströmende Gas zu 90 bis 97 vom Hundert aus Methan besteht. Er bildet sich bei der trockenen Destillation von Kohle, Holz, Petroleum und anderen organischen Körpern und ist daher ein Hauptbestandtheil der Leuchtgase. Synthetisch entsteht Methan, wenn Schwefelwasserstoff und Dampf von Schwefelkohlenstoff über glühende Kupferspähne geleitet werden:



$$CS_2 + 2H_2S + 8Cu = 4Cu_2S + CH_4.$$

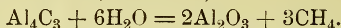
Zu seiner Darstellung erhitzt man ein Gemenge von essigsaurem Natrium mit Aetznatron:



$$CH_3CO_2Na + NaOH = CH_4 + CO_3Na_2.$$

Bemerkenswerth ist seine Bildung aus Aluminiumkarbid (Alu-

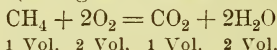
miniumkohlenstoff), das sich mit Wasser in Aluminiumoxyd (Thonerde) und Methan zersetzt (Moissan):



$$Al_4C_3 + 6H_2O = 2Al_2O_3 + 3CH_4.$$

Methan oder Grubengas ist ein farbloses, geruchloses, in Wasser unlösliches Gas. Seine Gasdichte entspricht der Formel CH_4. Durch starken Druck und Kälte (unter -82^0, s. S. 40) verdichtet sich das Methan zu einer farblosen Flüssigkeit, die unter gew. Druck bei -164^0 siedet; ihr spez. Gew. beträgt bei der Siedetemperatur 0,415.

Methan brennt mit schwach leuchtender Flamme. Mit 2 Volumen Sauerstoff (oder 10 Volumen Luft) giebt es ein heftig explodirendes Gemenge (schlagende Wetter in Kohlengruben):



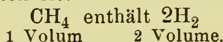
$$\underset{1\ \text{Vol.}}{CH_4} + \underset{2\ \text{Vol.}}{2O_2} = \underset{1\ \text{Vol.}}{CO_2} + \underset{2\ \text{Vol.}}{2H_2O}$$

Molekularformel des Methans. Atomgewicht des Kohlenstoffs. Die quantitative Analyse des Methans ergiebt, dass in ihm auf 1,01 Th. Wasserstoff 3,00 Th. Kohlenstoff enthalten sind. Entspräche das Methan seiner atomistischen Zusammensetzung nach dem Chlorwasserstoffe, wäre seine Molekularformel CH, so würde das Atomgewicht des Kohlenstoffs 3 sein. Es könnte aber auch dem Wasser H_2O oder dem Ammoniak H_3N entsprechend zusammengesetzt sein; alsdann würde das Atomgewicht des Kohlenstoffs entweder 6 oder 9 sein müssen:

$H = 1,01$	$2H = 2,02$	$3H = 3,03$	$4H = 4,04$
$C = 3$	$C = 6$	$C = 9$	$C = 12$
$CH = 4,01$	$CH_2 = 8,02$	$CH_3 = 12,03$	$CH_4 = 16,04.$

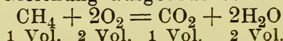
Alle diese Formeln und noch viele andere entsprechen dem analytischen Befunde. Die Bestimmung der Gasdichte entscheidet jedoch für CH_4; denn 1 Liter Methan wiegt unter normalen Bedingungen 0,71464 g und daraus ergiebt sich für das auf $O_2 = 32$ bezogene Molekulargewicht (s. S. 81) $\frac{0,71464}{0,04466} = 16,0$. Dass in der That das Atomgewicht des Kohlenstoffs $= 12,00$ ist, wird dadurch bestätigt, *dass von allen den unzähligen Kohlenstoffverbindungen keine im Molekül weniger als 12,00 Gewichtstheile, also im Molvolumen* (s. S. 104) *weniger wie 12 g Kohlenstoff enthält;* ebenso ergiebt es sich aus dem periodischen System der Elemente.

Aus der Formel CH_4 folgt, dass in 1 Volum Methangas das doppelte Volum Wasserstoff enthalten ist:



$$\underset{1\ \text{Volum}}{CH_4}\ \text{enthält}\ \underset{2\ \text{Volume.}}{2H_2}$$

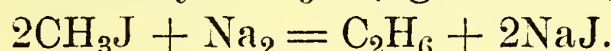
Es lässt sich das durch eine Verbrennung des Methans mit Sauerstoff im Eudiometer nachweisen (vgl. S. 152). 4 Atome Wasserstoff geben 2 Moleküle Wasser, 1 Atom Kohlenstoff giebt 1 Molekül Kohlensäure CO_2. Die Volumverhältnisse bei der Verbrennung von Methan in Sauerstoff werden daher durch folgende Gleichung ausgedrückt:



$$\underset{1\ \text{Vol.}}{CH_4} + \underset{2\ \text{Vol.}}{2O_2} = \underset{1\ \text{Vol.}}{CO_2} + \underset{2\ \text{Vol.}}{2H_2O}$$

In 2 Volumen Wasserdampf sind 2 Volume Wasserstoff enthalten, daher in 1 Volum CH_4 2 Volume H_2. Das Ergebniss der eudiometrischen Analyse bestätigt diese Schlüsse.

Aethan oder **Aethylwasserstoff** C_2H_6 bildet sich bei der Einwirkung von Wasserstoff im Entstehungszustande auf Bromaethyl: $C_2H_5Br + H_2 = C_2H_6 + HBr$, oder bei der Einwirkung von Kalium oder Natrium auf Jodmethyl CH_3J (vgl. S. 181):

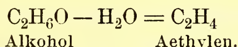


$$2CH_3J + Na_2 = C_2H_6 + 2NaJ.$$

Es ist ein farbloses, in Wasser unlösliches Gas, das mit schwach leuchtender Flamme brennt. Verflüssigtes Aethan siedet bei —89,5° (735 mm).

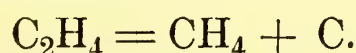
Ausser dem Methan (CH_4) und Aethan (C_2H_6) giebt es noch eine ganze Reihe von Kohlenwasserstoffen der allgemeinen Formel C_nH_{2n+2} (z. B. C_3H_8, C_4H_{10}, C_5H_{12}). Jedes Glied dieser Reihe unterscheidet sich vom vorhergehenden und nächstfolgenden um 1C und 2H (CH_2). Die zu einer solchen Reihe gehörenden, in ihrem chemischen Verhalten sehr ähnlichen Körper werden *Homologe* (*ὅμοιος*, ähnlich; *λόγος*, Wesen einer Sache) genannt. Ausser diesen Kohlenwasserstoffen, die *gesättigte oder Grenzkohlenwasserstoffe* genannt werden, giebt es noch andere mit geringerem Wasserstoffgehalt, die durch Wasserstoffaufnahme in die gesättigten übergehen können und daher *ungesättigte* heissen. Die Kohlenwasserstoffe der ersten ungesättigten Reihe sind nach der Formel C_nH_{2n}, die der zweiten nach der Formel C_nH_{2n-2} zusammengesetzt u. s. w. Das niedrigste Glied der Reihe C_nH_{2n} ist das Aethylen oder ölbildende Gas — vgl. chemische Struktur Seite 191.

Aethylen oder **ölbildendes Gas** C_2H_4 bildet sich bei der trockenen Destillation von Holz, Steinkohle und vielen Kohlenstoffverbindungen und ist daher im Leuchtgas enthalten. Man erhält es am leichtesten durch Erhitzen von Schwefelsäure mit Alkohol wobei die Schwefelsäure dem Alkohol die Elemente des Wassers entzieht:



$$\underset{\text{Alkohol}}{C_2H_6O} - H_2O = \underset{\text{Aethylen.}}{C_2H_4}$$

Aethylen ist ein farbloses Gas von schwachem ätherischen Geruch. Seine kritische Temperatur liegt bei +10°, der kritische Druck bei 51 Atmosphären. Flüssiges Aethylen siedet unter dem Druck von einer Atmosphäre bei —102°, im Vakuum bei —150°. Es erstarrt bei —160°. Da es durch Verdunstung nicht fest wird, so eignet es sich zur Verflüssigung anderer Gase (s. S. 40). Es brennt mit hell leuchtender Flamme, wobei es durch die Hitze zum Theil in Methan und Kohlenstoff zerfällt:

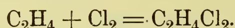


$$C_2H_4 = CH_4 + C.$$

Das Grubengas verbrennt zuerst und erhitzt dabei die in der Flamme ausgeschiedenen Kohlentheilchen zum Glühen, die dann zu

Kohlensäure (CO_2) verbrennen. Vergl. Berl. Ber. **26** (1893), III, 9 und unten.

Als ungesättigte Verbindung vereinigt sich Aethylen direkt mit 2 Atomen Chlor und Brom:

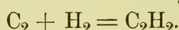


$$C_2H_4 + Cl_2 = C_2H_4Cl_2.$$

Die entstehenden Körper $C_2H_4Cl_2$ und $C_2H_4Br_2$ sind ölige Flüssigkeiten; daher auch der Name ölbildendes Gas für Aethylen.

Das erste Glied der zweiten ungesättigten Reihe (s. oben) ist das Acetylen C_2H_2.

Acetylen bildet sich bei der trocknen Destillation vieler Kohlenstoffverbindungen und ist daher auch im Leuchtgas enthalten, dessen eigenthümlichen Geruch es hervorruft. Es bildet sich auch bei der unvollständigen Verbrennung von Leuchtgas, z. B. wenn die Flamme eines Bunsenbrenners zurückgeschlagen ist. Die Synthese des Acetylens wurde von Berthelot ausgeführt, indem er den elektrischen Flammenbogen zwischen Kohlenspitzen in reinem trocknen Wasserstoff überschlagen liess:



$$C_2 + H_2 = C_2H_2.$$

Einen anderen Kohlenwasserstoff unmittelbar aus den Elementen aufzubauen, ist bis jetzt nicht gelungen.

Sehr wichtig ist die Entstehung von Acetylen aus manchen Metallkohlenstoffverbindungen, sog. Metallkarbiden (s. d.) unter dem Einflusse von Wasser oder verdünnten Säuren; so z. B. aus Calciumkarbid: $CaC_2 + 2H_2O = C_2H_2 + Ca(OH)_2$.

Reines Acetylen ist ein farbloses, eigenthümlich riechendes Gas. Es ist leicht verdichtbar; seine kritische Temperatur liegt bei 37°; der kritische Druck beträgt 68 Atmosphären. Bei 0° lässt es sich durch einen Druck von 21,5 Atm. verflüssigen. Das flüssige Acetylen siedet bei —83°; beim Ausfliessen verwandelt es sich zum Theil in eine schneeartige, brennbare Masse. Bei 19,5° liefert 1 Kilogramm flüssiges Acetylen 896 Liter Gas von gewöhnlichem Atm.-Druck. Bei mittlerer Temperatur löst es sich im gleichgrossen Raumtheile Wasser; es muss desshalb über starker Kochsalzlösung aufgefangen werden. Sehr leicht löst es sich in Aceton; 1 Vol. von diesem nimmt bei gew. Temperatur und gew. Drucke 25 Vol. Acetylen auf.

Als ungesättigter Kohlenwasserstoff verbindet es sich mit Chlor, und zwar mit 2 oder mit 4 Atomen: $C_2H_2Cl_2$, $C_2H_2Cl_4$. In seinem chemischen Verhalten erinnert es an den Stickstoffwasserstoff (S. 147), wie dieser besitzt es saure Eigenschaften, doch in viel schwächerem Grade; auch Acetylen und manche seiner Metallverbindungen sind explosiv (s. S. 20).

In Folge zufälliger Beobachtungen des Amerikaners Willson bei Versuchen, durch Reduktion mit Kohle im elektrischen Ofen die Erdalkalimetalle aus ihren Oxyden darzustellen, wird jetzt Calciumkarbid (s. d.) zum Zweck der Acetylendarstellung nach der von Moissan herrührenden Methode seit 1894 im Grossen dargestellt. Das derart leicht zugänglich gewordene Acetylen spielt jetzt im Beleuchtungswesen eine ungemein wichtige Rolle. Es brennt, wenn es aus sehr schmalen Brenneröffnungen unter hinreichendem Druck ausströmt, mit blendend weisser, völlig russfreier Flamme. In Folge seiner leichten Verdichtbarkeit eignet es sich besonders als Brennstoff für Beleuchtung von Schiffen, Eisenbahnzügen u. s. w.

Gemische von Acetylen mit dem 1,25 bis 20fachen Volum Luft sind explosiv; die stärkste Explosion erfolgt bei dem Verhältniss 1 Vol. Acetylen, 12 Vol. Luft. — Das aus technischem Calciumkarbid dargestellte Acetylen enthält gewöhnlich Schwefel- und Phosphorwasserstoff.

Vergl. hierzu: Fr. Liebetanz, Calciumkarbid- und Acetylentechnik, 2. Aufl., Leipz. 1899; F. Dommer, Calciumkarbid und Acetylen; deutsch von Landgraf, Münch. u. Leipz. 1898.

Die oben betrachteten 3 Kohlenwasserstoffe Methan (CH_4), Aethylen (C_2H_4) und, in geringer Menge, Acetylen (C_2H_2) bilden zugleich mit Wasserstoff und Kohlenoxyd (CO) das gewöhnliche Leuchtgas, das durch trockene Destillation von Steinkohlen, Braunkohlen oder Holz erhalten wird. Seine Leuchtkraft wird durch den Gehalt an Aethylen und Acetylen (und deren Homologen) bedingt.

Nach neueren Untersuchungen sollen durch die Hitze der Flamme zunächst alle Kohlenwasserstoffe in Acetylen und Kohlenstoff übergeführt werden und diese dann unter der Erscheinung des Leuchtens verbrennen. Vergl. Zeitschrift anorg. Chem. 9 (1895) 233 und oben.

Die Natur der Flamme.

Jede chemische Vereinigung, die in einem gasförmigen Mittel stattfindet und von Lichtentwicklung begleitet ist, wird, wie wir schon wissen, Verbrennung genannt. Einige Körper, wie Schwefel und Phosphor, verbrennen in der Luft oder in anderen Gasen unter Bildung einer Flamme. Es sind das solche Körper, die bei der Verbrennungstemperatur sich in Gase oder Dämpfe verwandeln. Reine Kohle brennt ohne Flamme, nur unter Glühen, weil sie nicht flüchtig ist. Die Kohlenstoffverbindungen Holz, Steinkohle, Talg sind zwar selbst nicht flüchtig, brennen aber mit Flamme, weil sie unter dem Einflusse der Hitze brennbare Gase entwickeln. Die Flamme ist daher weiter nichts, als ein verbrennendes, zum Glühen erhitztes Gas. Wir wissen ferner, dass Wasserstoff in Sauerstoff und in Chlorgas brennt, dass aber auch Sauerstoff und Chlor in Wasserstoff brennen (S. 52); Leuchtgas brennt in der Luft, daher

brennt auch Luft (ihr Sauerstoff) in Leuchtgas; dies kann in derselben Weise gezeigt werden, wie beim Chlor und Wasserstoff.

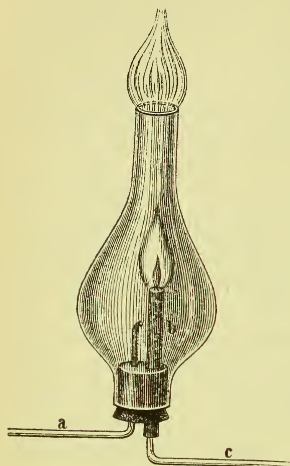


Fig. 57.

Sehr anschaulich lässt sich die wechselnde Brennbarkeit und die sog. Umkehr der Flammen durch die im Folgenden beschriebene Vorrichtung darstellen. Ein gewöhnlicher Lampenzylinder (Fig. 57) ist an seinem unteren Ende mittelst eines Korkes, wodurch zwei Röhren führen, verschlossen; die engere, an ihrem Ende etwas ausgezogene Glasröhre a ist mit der Gasleitung verbunden, die andere Röhre b (am besten ein Korkbohrer) ist etwa 5 mm weit. Man entzündet nun das aus der Röhre a strömende Gas und stülpt über die nicht zu grosse Flamme den Lampenzylinder; sie brennt alsdann ruhig weiter, indem durch das weite Rohr b genügend Luft eintritt. Verstärkt man aber den Gasstrom, so vergrössert sich die Flamme, der Zylinder füllt sich immer mehr mit Leuchtgas, während die Luft verdrängt wird; alsdann verlischt die Leuchtgasflamme und es erscheint an dem Rohre b eine Luftflamme, indem die eintretende Luft in der Leuchtgasatmosphäre weiter brennt. Das aus der oberen Zylinderöffnung austretende überschüssige Leuchtgas lässt sich entzünden, und man hat dann oben eine Leuchtgasflamme, im Innern des Zylinders aber eine Luftflamme. Verringert man nun wieder den Leuchtgaszufluss, so breitet sich die Luftflamme aus, tritt zur Ausflussöffnung des Rohres a über, woran die Leuchtgasflamme wieder erscheint, während zugleich die Flamme an der oberen Zylinderöffnung erlischt. In dieser Weise lässt sich die Umkehrung der Flammen beliebig wiederholen. Dass in der Luftflamme Luft zur Verbrennung gelangt, lässt sich deutlich nachweisen, indem man ein aus der engen Glasröhre c brennendes Leuchtgasflämmchen durch das weite Metallrohr b einführt; das Flämmchen brennt dann im Innern der Luftflamme ruhig weiter, verlischt aber, wenn es höher in die Leuchtgasatmosphäre eingeführt wird.

Gewöhnlich nennt man nur solche Körper brennbar, die in einer Sauerstoff- und Luftatmosphäre brennen. In einer Leuchtgasatmosphäre müssen jedoch nach dem Gesagten sauerstoffreiche Körper brennbar sein. In der That brennen chlorsaure und salpetersaure Salze u. a. in einer Leuchtgasatmosphäre unter Bildung einer Sauerstoffflamme. Dies lässt sich leicht in folgender Weise zeigen. Ein Argand-Lampenzylinder (Fig. 58) ist an seinem unteren Ende durch einen Kork verschlossen, der ein Gasleitungsrohr trägt. Das am oberen Ende durch die Oeffnung des Blechdeckels a austretende Gas wird entzündet. Man bringt nun das Salz (chlorsaures Kalium oder Baryum u. ä.) mittelst eines gestielten eisernen

Löffelchens in die Flamme, erhitzt es bis zur Zersetzungstemperatur (Entwicklung von Sauerstoff) und senkt dann das Löffelchen durch die Oeffnung in die Gasatmosphäre. Das Salz verbrennt dann mit starker Lichtentwicklung und der ihm eigenthümlichen Flammenfärbung.

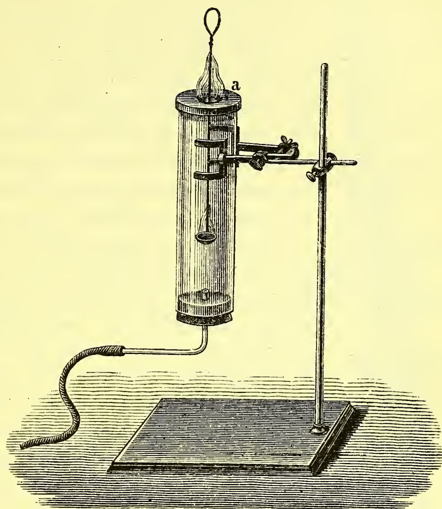


Fig. 58.

Die Helligkeit oder Leuchtkraft einer Flamme wird durch die Natur der in ihr enthaltenen Stoffe, ferner durch ihre Temperatur und Dichte bedingt. Glühende Gase, namentlich in verdünntem Zustande, leuchten nur sehr schwach. So brennen Wasserstoff, Ammoniak, Grubengas mit blasser Flamme. Auch Schwefel verbrennt an der Luft mit wenig leuchtender Flamme. Lässt man dagegen Schwefel oder Phosphorwasserstoff in reinem Sauerstoff, oder Arsen oder Antimon in Chlorgas brennen, so findet eine kräftige Lichtentwicklung statt. Die Flamme wird hier nicht durch ein indifferentes Gas, wie es der Stickstoff der Luft ist, verdünnt und erlangt dadurch eine höhere Temperatur. Dass die Dichte der Flammengase auf die Leuchtkraft von wesentlichem Einfluss ist, wird dadurch erwiesen, dass auch Wasserstoff mit Sauerstoff, stark zusammengepresst, unter starker Lichtentwicklung verbrennt.

Eine lichtschwache Flamme kann leuchtend gemacht werden, indem man feste, nicht flüchtige Körper in sie einführt. So brennt Wasserstoff, der durch Chromoxychlorid CrO_2Cl_2 geleitet worden ist, mit hell leuchtender Flamme, weil das in ihm enthaltene, mitgeführte Chromoxychlorid bei der hohen Temperatur unter Aufnahme von Wasserstoff in Wasser, Salzsäure und festes, nicht flüchtiges Chromoxyd zerfällt, dessen Theilchen durch die Wasserstoffflamme zum Glühen erhitzt werden. Aehnlich erklärt sich die Leuchtkraft der Flamme der verschiedenen Kohlenwasserstoffe und

Kohlenstoffverbindungen. Grubengas CH_4, Aethan C_2H_6 geben eine blasse Flamme, weil sie direkt zu Wasserdampf und Kohlensäuregas verbrennen; das Aethylen dagegen brennt mit hell leuchtender Flamme, weil es bei der Verbrennungstemperatur sich, wenigstens zum Theil, zuerst in Methan und Kohlenstoff zersetzt und dieser in der Flamme zum Glühen erhitzt wird (s. S. 173).

Betrachten wir die Flamme einer gewöhnlichen Stearinkerze. Wenn man dem Docht einen brennenden Körper nähert, so schmilzt das Stearin, wird von den Fasern des Dochtes aufgesogen und verwandelt sich in gasförmige Kohlenwasserstoffe, die sich an dem brennenden Körper entzünden und bei der chemischen Vereinigung mit dem Sauerstoff der Luft die Flamme bilden. In dieser Flamme kann man drei verschiedene Kegelzonen unterscheiden. Im inneren, nicht sichtbaren Kegel *a* (Fig. 59) sind unveränderte Gase enthalten, die wegen Mangels an Luft nicht verbrennen können. Führt man in diesen Kegel das untere Ende einer dünnen Glasröhre ein, so steigen die Gase in der Röhre in die Höhe und können an deren oberem Ende entzündet werden. Im mittleren, hell leuchtenden Kegel *f e g* geht eine theilweise Verbrennung der Gase vor sich. Das Aethylen (C_2H_4) zerfällt hier in Methan CH_4 und Kohlenstoff C; jenes verbrennt vollständig, während dieser zur Weissglut erhitzt wird, da zu seiner Verbrennung nicht genug Sauerstoff vorhanden ist. Die Gegenwart von Kohlentheilchen im leuchtenden Kegel lässt sich leicht dadurch nachweisen, dass man in ihn einen kalten Glasstab oder Metalldraht einführt; derselbe bedeckt sich sogleich mit Russ. Im äusseren, nur sehr schwach leuchtenden und fast unsichtbaren Mantel *b c d* der Flamme schliesslich, der rings von Luft umgeben ist, findet vollständige Verbrennung des Kohlenstoffs zu Kohlensäuregas statt.

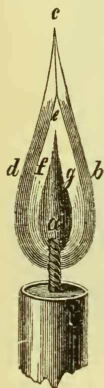


Fig. 59.

Ganz gleich beschaffen ist die gewöhnliche leuchtende Leuchtgasflamme. Führt man aber in die Flamme so viel Luft oder Sauerstoff ein, als zur Verbrennung alles Kohlenstoffs erforderlich ist, so scheidet sich Russ nicht mehr aus (siehe unten), und man erhält eine nicht leuchtende, aber sehr heisse Flamme. Hierauf beruht die Einrichtung des Bunsen'schen Gasbrenners, dessen Flamme in den Laboratorien zum Erhitzen und Glühen gebraucht wird. Eine Form desselben ist in Fig. 60 abgebildet; die obere Röhre *c* wird beim Gebrauche in den unteren Theil eingeschraubt und ist nur der Deutlichkeit wegen in der Figur abge-

trennt. Das Gas der Gasleitungsröhre, die mit dem seitlichen Ansatz verbunden wird, entweicht durch die enge Oeffnung *a* und mischt sich in der Röhre *c* mit der Luft, die durch zwei Oeffnungen der Kapsel *b* einströmt. Man erhält dann eine nur schwach leuchtende, aber stark hitzende Flamme. Schliesst man die seitlichen Oeffnungen durch Drehen der Kapsel *b*, so wird der Luftzutritt abgeschlossen und brennt das Gas am oberen Ende der Röhre *c* mit heller, stark russender Flamme. Die entleuchtete Flamme, die überschüssigen Sauerstoff enthält, wirkt oxydirend — *Oxydationsflamme*; man benutzt sie daher, um Oxydationsreaktionen bei Glühhitze auszuführen; ihre Temperatur beträgt etwa 1200°. Die ungefähr 1000° heisse leuchtende Flamme dagegen wirkt reduzirend und wird *Reduktionsflamme* genannt, weil der in ihr enthaltene glühende Kohlenstoff vielen Körpern Sauerstoff entzieht.

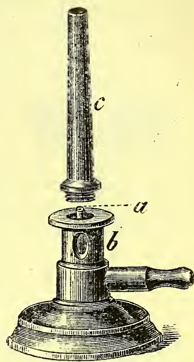
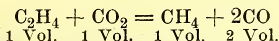


Fig. 60.

Die Entleuchtung der Gasflamme im Bunsen'schen Brenner durch Zufuhr von Luft beruht auf einem vollständigeren Verbrennen des ausgeschiedenen Kohlenstoffs oder der noch unzersetzten Kohlenwasserstoffe, wobei die Flamme kleiner wird.

Eine andere Art Entleuchtung von Kohlenwasserstoffflammen wird durch Beimengung inaktiver Gase, wie Stickstoff und Kohlendioxyd (CO_2) bewirkt. Hierdurch wird die Flamme vergrössert und die Verbrennung findet nur im äusseren Kegel statt; die Temperatur ist erniedrigt und erreicht in dem sich immer erneuernden inneren Kegel wahrscheinlich nicht die Zersetzungstemperatur des Methans und Aethylens. Auch durch einfaches Ausbreiten einer leuchtenden Flamme an einer Platte kann sie entleuchtet werden, da nun die Luft mit einer grösseren Flammenfläche in Berührung kommt. Erhitzt man aber das durch Beimengen von Stickstoff nichtleuchtend gemachte Gas und lässt es dann brennen, so leuchtet die Flamme, da die erhöhte Temperatur die Zersetzung des Methans bewirkt.

Bei der Entleuchtung der Flamme mittelst Kohlendioxyd kommt noch in Betracht, dass dieses mit den Kohlenstofftheilchen sich zu Kohlenoxyd umsetzt ($CO_2 + C = 2CO$). In der That genügen wenige Prozente Kohlendioxyd im Leuchtgas, um die Leuchtkraft beträchtlich zu vermindern:



$$\underset{1\text{ Vol.}}{C_2H_4} + \underset{1\text{ Vol.}}{CO_2} = \underset{1\text{ Vol.}}{CH_4} + \underset{2\text{ Vol.}}{2CO}$$

während ein Stickstoffgehalt weit weniger schädlich ist.

Jeder Körper bedarf zu seiner Entzündung einer bestimmten niedrigsten Temperatur — *Entzündungstemperatur*. Ist ein Körper einmal entzündet, so brennt er gewöhnlich weiter, weil durch

die Verbrennungswärme neue Theilchen bis zur Entzündungstemperatur erhitzt werden. Durch schnelles Abkühlen (z. B. indem man in eine kleine Flamme ein Stück Metall einführt), lässt sich jede Flamme auslöschen. Hält man über die Oeffnung einer Gaslampe, wodurch Leuchtgas ausströmt, ein engmaschiges Drahtnetz und zündet man das Gas über dem Drahtnetze an (Fig. 61), so kühlen die die Wärme gut leitenden Metalldrähte die Flamme so weit ab, dass sie nicht im Stande ist, das unter dem Netze befindliche Gas zu entzünden. Auf dieser Erscheinung beruht die Bauart der *Sicherheitslampe von Davy*, die in Kohlenbergwerken gebraucht wird, um der Entzündung schlagender Wetter vorzubeugen. Sie besteht aus einer gewöhnlichen Oellampe, die rings von der Luft durch ein Drahtnetz abgeschlossen ist. Bringt man eine solche Lampe angezündet in ein explosives Gasgemenge oder in ein brennbares Gas (z. B. in eine grosse Glasglocke, worin sich Aetherdampf befindet), so verbrennt zwar das in das Innere der Lampe dringende Gas, die Verbrennung pflanzt sich aber nicht nach aussen hin fort.

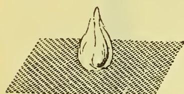
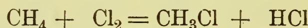




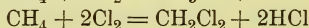
Fig. 61.

Verbindungen des Kohlenstoffs mit den Halogenen.

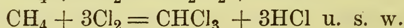
Von den vier Halogenen verbindet sich nur Fluor unmittelbar mit Kohlenstoff und zwar zu gasförmigem Tetrafluorkohlenstoff CFl_4. Kohlenstoffverbindungen aller Halogene aber entstehen durch Einwirkung der Halogene auf Kohlenwasserstoffe. Wie wir früher gesehen haben, wirkt Chlor auf Wasser, Ammoniak, Schwefelwasserstoff u. s. w. in der Art ein, dass es mit dem Wasserstoff dieser Verbindungen Chlorwasserstoff bildet, während das andere Element entweder in Freiheit gesetzt wird oder sich ebenfalls mit Chlor verbindet (vgl. S. 143). Aehnlich verläuft auch die Einwirkung von Chlor auf einen Kohlenwasserstoff; hierbei wird dessen Wasserstoff Atom nach Atom durch Chlor *ersetzt*, unter Bildung von Salzsäure und gechlorten Abkömmlingen des Kohlenwasserstoffs:



$$CH_4 + Cl_2 = CH_3Cl + HCl$$



$$CH_4 + 2Cl_2 = CH_2Cl_2 + 2HCl$$



$$CH_4 + 3Cl_2 = CHCl_3 + 3HCl \text{ u. s. w.}$$

Man nennt einen derartigen Vorgang *Substitution* und die Produkte *Substitutionsprodukte*. Diese Halogenverbindungen

unterscheiden sich von den Halogenverbindungen der anderen Metalloïde durch ihre vergleichsweise grosse Beständigkeit gegen Wasser. Vergl. S. 166 u. 184.

Man erhält auf diese Weise aus dem Methan CH_4 die Verbindungen: CH_3Cl, CH_2Cl_2, $CHCl_3$ **(Chloroform)** und zuletzt CCl_4 — **Kohlenstofftetrachlorid**, eine farblose, ätherische Flüssigkeit, die bei 76⁰ siedet.

Der Körper C_2Cl_6, **Hexachloraethan**, durch Einwirkung von Chlor auf Aethan C_2H_6 erhalten, bildet eine krystallinische Masse; er schmilzt und siedet gegen 186⁰. Beim Leiten seiner Dämpfe durch ein rothglühendes Rohr zerfällt er in Chlor und **Tetrachloraethylen** C_2Cl_4, eine bei 122⁰ siedende Flüssigkeit: $C_2Cl_6 = C_2Cl_4 + Cl_2$.

Ganz ähnliche Verbindungen geben Fluor, Brom und Jod; sie werden in der organischen Chemie abgehandelt.

Die aus der Verbrennungswärme abgeleitete Bildungswärme der im Vorhergehenden erwähnten einfachsten Kohlenwasserstoffe (aus amorpher Kohle und Wasserstoff) beträgt;

$$(C, H_4) = 21{,}7 \quad (C_2, H_6) = 28{,}6 \quad (C_2, H_4) = -2{,}7 \quad (C_2, H_2) = -47{,}8.$$

Die Wärmeabsorption bei der Bildung von Acetylen C_2H_2 und Aethylen C_2H_4 erklärt sich daraus, dass die festen Kohlenstoffmoleküle zunächst vergast und in Atome gespalten werden müssen, um sich mit Wasserstoff vereinigen zu können. Die hierzu nöthige Energie entspricht für 12 Gewichtstheile amorpher Kohle wahrscheinlich gegen 39,7 Kalorien, für 24 Th. Kohle also 79,4 Kal.; um soviel müssen daher die obigen Bildungswärmen vergrössert werden, um die wahre Bildungswärme (aus gasförmigem Kohlenstoff) der Kohlenwasserstoffe auszudrücken.

Geht man vom Acetylen C_2H_2 aus, so erfolgt seine Umwandlung in Aethylen C_2H_4 und Aethan C_2H_6 unter Wärmeentwicklung:

$$(C_2H_2, H_2) = 45{,}1 \quad (C_2H_4, H_2) = 25{,}9.$$

Dem entsprechend verbindet sich Acetylen leicht mit Wasserstoff (in statu nascendi, oder durch Mitwirkung von Platinschwamm oder des Influenzstromes) zu Aethylen und Aethan.

Die Bildungswärmen der Chlorverbindungen des Kohlenstoffs kommen denen der Wasserstoffverbindungen sehr nahe:

$$(C, Cl_4\text{—Gas}) = 21{,}0 \quad (C_2, Cl_4\text{—Gas}) = -1{,}1.$$

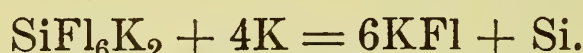
---

2. Silicium.

Atom: Si = 28,4.

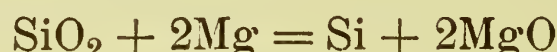
Silicium (von silex, harter Stein, Kiesel) ist nächst Sauerstoff das in der Natur verbreitetste Element; es kommt aber nicht in freiem Zustande vor. Als Siliciumdioxyd SiO_2, und in Form kieselsaurer Salze, der Silikate, bildet es viele Mineralien und fast alle krystallinischen Gebirgsarten.

In freiem Zustand erhielt Silicium zuerst Berzelius 1823 durch Erhitzen von Kieselfluorkalium ($SiFl_6K_2$) mit metallischem Kalium:



$$SiFl_6K_2 + 4K = 6KFl + Si.$$

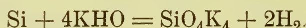
Die geglühte Masse wird mit Wasser behandelt, wobei Fluorkalium sich löst und Silicium als ein braunes, glanzloses, amorphes Pulver hinterbleibt. Auch durch Erhitzen von Fluorsilicium ($SiFl_4$) mit Natrium, besonders leicht aber durch Glühen von Quarz (Siliciumdioxyd) mit Magnesiumpulver [vgl. Cl. Winkler, Berl. Ber. 23 (1890), 2652]:



$$SiO_2 + 2Mg = Si + 2MgO$$

lässt sich amorphes Silicium darstellen. An der Luft erhitzt, verbrennt es zu Siliciumdioxyd SiO_2.

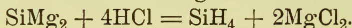
Eine andere, von St. Claire Deville entdeckte Art, das krystallisirte Sicilium, erhält man durch Glühen von $SiFl_6Na_2$ mit Aluminium oder mit Natrium und Zink. Das ausgeschiedene Silicium löst sich in dem geschmolzenen Zink auf und scheidet sich beim Erkalten in Krystallen ab, die beim Lösen des Zinks in Salzsäure hinterbleiben. In dieser Form bildet das Silicium schwarze, stark glänzende Oktaëder und Nadeln vom spez. Gew. 2,49 und sehr grosser Härte. Beim Glühen an der Luft oder in Sauerstoff wird es nicht oxydirt; von Säuren wird es nicht angegriffen. Kocht man Silicium mit Kali- oder Natronlösung, so löst es sich unter Bildung eines kieselsauren Salzes und Entwicklung von Wasserstoff auf:



$$Si + 4KHO = SiO_4K_4 + 2H_2.$$

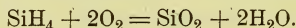
Beim Erhitzen in Chlorgas verbrennt Silicium zu Chlorsilicium.

Siliciumwasserstoff SiH_4 entspricht dem Methan CH_4. Es entsteht, ähnlich wie Arsen- und Antimonwasserstoff, beim Auflösen einer Legirung von Silicium und Magnesium in verdünnter Salzsäure:



$$SiMg_2 + 4HCl = SiH_4 + 2MgCl_2.$$

Eine solche Legirung erhält man durch Erhitzen von fein gepulvertem Quarz oder Glas mit der $1^1/_2$fachen Menge Magnesiumpulver. Das entweichende Siliciumwasserstoffgas enthält Wasserstoff beigemengt, besitzt einen unangenehmen Geruch, entzündet sich von selbst an der Luft und verbrennt zu Siliciumdioxyd und Wasser:

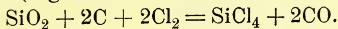


$$SiH_4 + 2O_2 = SiO_2 + 2H_2O.$$

Ganz reinen, wasserstofffreien Siliciumwasserstoff erhält man durch Erhitzen der in der organischen Chemie abzuhandelnden Verbindung $SiH(O.C_2H_5)_3$. Er entzündet sich bei gewöhnlichem Druck an der Luft nur beim Erwärmen; wird er aber durch Verminderung des Druckes oder durch Beimengung von Wasserstoff verdünnt,

so ist er schon bei gewöhnlicher Temperatur selbstentzündlich. In der Glühhitze zersetzt sich Siliciumwasserstoff in amorphes Silicium und Wasserstoff. Mit Chlorgas gemengt, entzündet er sich und bildet wahrscheinlich ähnliche gechlorte Abkömmlinge, wie das Methan (CH_4). Das reine Siliciumwasserstoffgas verdichtet sich bei -1^0 und 100 Atmosphären Druck zu einer farblosen Flüssigkeit.

Siliciumchlorid $SiCl_4$ entsteht bei der Einwirkung von Chlor auf erhitztes Silicium oder Siliciummagnesium (s. o.) oder beim Ueberleiten von Chlor über ein glühendes Gemenge von Siliciumdioxyd und Kohle (Fig. 62):



$$SiO_2 + 2C + 2Cl_2 = SiCl_4 + 2CO.$$

Das Gemenge befindet sich in einem Porzellanrohre, das zur starken Rothglut erhitzt wird. Das im Kolben entwickelte Chlorgas wird in den beiden Thürmen durch Chlorcalcium getrocknet, das Siliciumchlorid in der mit Eiswasser gekühlten Vorlage verdichtet. Während Kohle oder Chlor allein nicht auf Kieselsäure einwirken, wird bei ihrer gleichzeitigen Einwirkung die Reaktion durch die sich gegenseitig unterstützenden Affinitäten des Kohlenstoffs zum Sauerstoff und des Chlors zum Silicium hervorgerufen.

Das überdestillirende Chlorsilicium ist eine farblose Flüssigkeit vom spez. Gew. 1,5, die bei 59^0 siedet. Sie raucht an der Luft und zersetzt sich mit Wasser sofort in Kieselsäurehydrat und Chlorwasserstoff: $SiCl_4 + 4H_2O = SiO_4H_4 + 4HCl$ — ein bemerkenswerther Unterschied gegenüber Kohlenstofftetrachlorid.

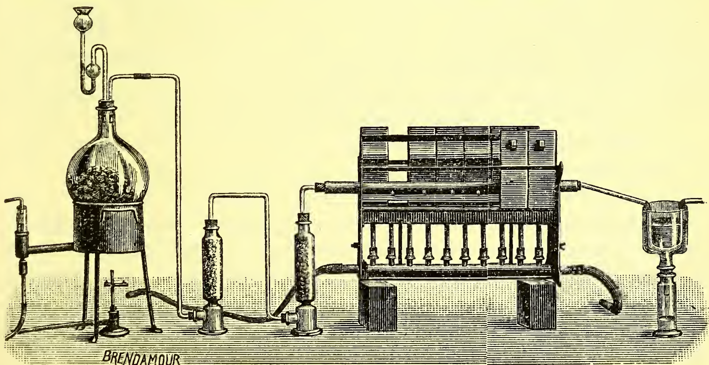


Fig. 62.

Chlorsilicium kann zur Bestimmung des Atomgewichts des Siliciums dienen. Die Analyse ergiebt, dass in ihm auf 35,45 Th. Chlor 7,1 Theile

Silicium enthalten sind. Nimmt man für dasselbe, wegen der grossen Analogie der Siliciumverbindungen mit den Kohlenstoffverbindungen, die Formel $SiCl_4$ an, so ist das Atomgewicht des Siliciums = 28,4:

$$\begin{array}{rl} Si = & 28{,}4 \\ Cl_4 = & 141{,}80 \ (= 4 \times 35{,}45) \\ \hline SiCl_4 = & 170{,}20. \end{array}$$

Diese Annahme wird durch die Dampfdichte des Siliciumchlorids und anderer Siliciumverbindungen bestätigt.

Siliciumbromid $SiBr_4$ und **Siliciumjodid** SiJ_4 entstehen auf ähnliche Weise wie das Chlorid. Das Bromid ist eine farblose Flüssigkeit vom spez. Gew. 2,8, welche bei —12° fest wird und bei +153° siedet. Das Siliciumjodid bildet farblose Oktaëder, schmilzt bei 120° und siedet bei 290°. Durch Wasser werden beide ähnlich wie das Chlorid zersetzt.

Ausser diesen Verbindungen, die man als Siliciumwasserstoffe SiH_4 betrachten kann, worin aller Wasserstoff durch Halogene ersetzt ist (vgl. S. 181), giebt es noch andere, worin nur ein Theil des Wasserstoffs ersetzt ist. So entspricht dem vom Methan herstammenden Chloroform ($CHCl_3$) das Siliciumchloroform $SiHCl_3$. Es bildet sich bei der Einwirkung von Fünffach-Chlorphosphor oder Antimonchlorid auf Siliciumwasserstoff:



$$SiH_4 + 3SbCl_5 = SiHCl_3 + 3SbCl_3 + 3HCl,$$

ferner beim Erhitzen von Silicium in trockenem Chlorwasserstoff, wobei ein Gemenge von $SiCl_4$ und $SiHCl_3$ entsteht, das man durch fraktionirte Destillation trennt. Siliciumchloroform ist eine farblose Flüssigkeit vom spez. Gew. 1,6, die bei 35—37° siedet. Seine Dampfdichte entspricht der Molekularformel $SiHCl_3$. Es raucht an der Luft und zersetzt sich mit Wasser in Kieselsäure und Chlorwasserstoff, verhält sich also wesentlich anders wie Chloroform $CHCl_3$

Dem Siliciumchloroform ähneln Siliciumbromoform $SiHBr_3$ und Siliciumjodoform $SiHJ_3$, die ihrerseits dem Bromoform $CHBr_3$ und Jodoform CHJ_3 entsprechen. Ferner sind die Verbindungen Si_2Cl_6 und Si_2J_6 bekannt, Seitenstücke zum 6-fach gechlorten Aethan C_2Cl_6. Aus diesen Verbindungen ergiebt sich die allerdings nur auf Aehnlichkeit der Formeln gegründete Analogie von Silicium mit Kohlenstoff.

Siliciumfluorid $SiFl_4$ entsteht bei Einwirkung von Fluorwasserstoff auf Siliciumdioxyd:

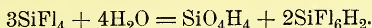


$$SiO_2 + 4HFl = SiFl_4 + 2H_2O.$$

Zu seiner Darstellung erwärmt man ein Gemenge von Fluorcalcium und gestossenem Glas oder Sand (SiO_2) mit Schwefelsäure in einem Sandbade; durch die Einwirkung der Schwefelsäure auf Fluorcalcium entsteht Fluorwasserstoff (S. 60), der auf Siliciumdioxyd nach oben angegebener Gleichung einwirkt. Das entwickelte Gas fängt man über Quecksilber auf.

Siliciumfluorid ist ein farbloses, stechend riechendes, stark rauchendes Gas. Seine Gasdichte entspricht der Molekularformel $SiFl_4$.

Sehr kennzeichnend ist sein Verhalten zu Wasser, wodurch es in Kieselsäure (SiO_4H_4) und Kieselfluorwasserstoff ($SiFl_6H_2$) zerlegt wird:



$$3SiFl_4 + 4H_2O = SiO_4H_4 + 2SiFl_6H_2.$$

Man leitet zu dem Zwecke Fluorsiliciumgas durch eine Glasröhre in ein Gefäss mit Wasser (Fig. 63); gallertartige Kieselsäure scheidet sich aus; der Kieselfluorwasserstoff bleibt im Wasser gelöst. Da durch ausgeschiedene Kieselsäure die Glasröhre leicht verstopft werden könnte, so lässt man deren Ende in Quecksilber eintauchen. Durch Filtriren wird dann die feste Kieselsäure von der wässerigen Lösung des Kieselfluorwasserstoffs (Kieselflusssäure) getrennt.

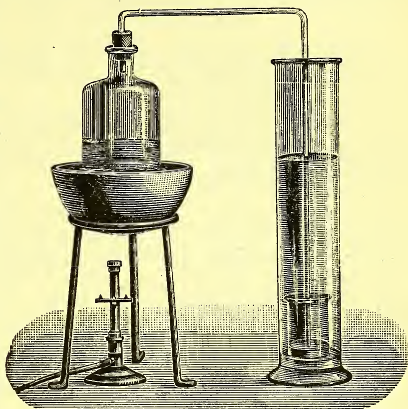


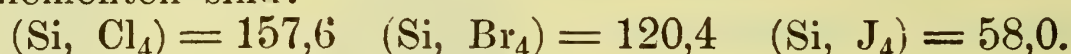
Fig 63.

Siliciumfluorwasserstoff $SiFl_6H_2$ ist nur in wässeriger Lösung bekannt; dampft man die Lösung stark ein, so zersetzt er sich in Fluorsilicium und Fluorwasserstoff. Im chemischen Verhalten ist der Siliciumfluorwasserstoff den Halogenwasserstoffsäuren ähnlich. Die wässerige Lösung röthet blaues Lackmuspapier, löst viele Metalle, sättigt die Basen und bildet mit ihnen Salze, worin 2 Atome Wasserstoff durch Metalle ersetzt sind. Das Kalium- und das Baryumsalz sind in Wasser sehr schwer löslich.

Siliciumkohlenstoff (Siliciumkarbid, Karborundum) SiC. Dieser merkwürdige Körper ist vom Elektrotechniker Acheson entdeckt worden, als er auf Anregung von Edison versuchte, Kohlenstoff in geschmolzener, hocherhitzter kieselsaurer Thonerde aufzulösen und dann durch Abkühlen Diamanten zu erhalten. Die Zusammensetzung wurde 1892 von Mühlhäuser festgestellt. Karborundum (carbo, corundum) bildet sich, wenn ein Gemenge von Sand und Koks mit Kochsalz als Flussmittel im elektrischen Ofen auf ung. 3500⁰ erhitzt wird: $SiO_2 + 3C = SiC + 2CO$. Es bildet in reinem Zustande grünglänzende Krystalle vom spez. Gew. 3,22, ist unlöslich in den gewöhnlichen Lösungsmitteln und selbst durch Sauerstoff nur schwer verbrennbar. Durch schmelzende kaustische und kohlensaure Alkalien wird es angegriffen. Seine Härte steht nur der des Borkarbid's und Diamanten nach; es wird desshalb, zu feinem Mehle zer-

stampft, als das ausgezeichnetste aller bisher bekannten Schleifmittel an Stelle von Schmirgel und zur Darstellung von Schleifrädern, Schleifsteinen u. s. w. verwendet. Vergl. unter Metallkarbide; ferner Zeitschr. f. anorg. Chem. V (1894) 104; O. N. Witt, Die chemische Industrie auf der Kolumbischen Weltausstellung zu Chikago (1894) 124; F. Ahrens, Die Metallkarbide und ihre Verwendung, Stuttg. 1896.

Die Bildungswärmen der Halogenverbindungen des Siliciums aus den Elementen sind:



$(Si, Cl_4) = 157,6 \quad (Si, Br_4) = 120,4 \quad (Si, J_4) = 58,0.$

Ihrer leichten Zersetzbarkeit durch Wasser entspricht die Bildungswärme der dabei entstehenden Kieselsäure: $Si, O_2 = 219,0$ Kal. Sehr bemerkenswerth ist auch ihr Verhalten gegen Sauerstoff. Die Wärmeentwicklung bei der Umsetzung gemäss der Gleichung



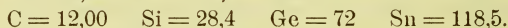
$$SiX_4 + O_2 = SiO_2 + 4X$$

beträgt beim Chloride 61,4, beim Bromide 98,6, beim Jodide 161,0 (= 219 − 58) Kalorien. Demgemäss müssten aus ihnen die Halogene durch Sauerstoff verdrängt werden. Beim Chloride und Bromide geschieht das in der Rothgluth, während das Jodid sich von selbst an der Luft unter Bildung von Siliciumdioxyd und Joddampf entzündet.

Zu derselben Gruppe wie Kohlenstoff und Silicium gehören ihrem chemischen Verhalten nach das **Zinn**, Sn = 118,5, und das erst 1886 entdeckte **Germanium**, Ge = 72. Sie stehen zu jenen Elementen in ähnlicher Beziehung, wie Arsen und Antimon zu den anderen Elementen der Stickstoffgruppe — was auch durch die Atomgewichte zum Ausdruck kommt:



N = 14,04 P = 31,0 As = 75 Sb = 120



C = 12,00 Si = 28,4 Ge = 72 Sn = 118,5.

Germanium und Zinn bilden, gleich Kohlenstoff und Silicium, mit 4 Atomen Halogen flüchtige Verbindungen, wie $GeCl_4$ und $SnCl_4$; ebenso bilden sie mit Sauerstoff Dioxyde, GeO_2 und SnO_2, die gleich dem Siliciumdioxyd SiO_2 die Eigenschaften von Säuren besitzen. Dagegen vermögen sie sich nicht mit Wasserstoff zu flüchtigen Verbindungen zu vereinigen und unterscheiden sich hierdurch deutlich von den wirklichen Metalloïden. Wir werden daher Germanium und Zinn zugleich mit ihrem höheren Analogon, dem Blei, bei den Metallen abhandeln.

Die bis jetzt besprochenen 4 Gruppen von Elementen enthalten alle Metalloïde mit Ausnahme des Bors. In jeder Gruppe zeigen die Glieder mit hohen Atomgewichten schon metallische Eigenschaften; dies tritt besonders bei Germanium und Zinn, Arsen und Antimon im gediegenen Zustande hervor. Auch krystallisirtes

Selen und Tellur sehen metallisch aus, und Jod besitzt metallischen Glanz. Je stärker die Metallnatur hervortritt, desto schwächer wird die Affinität zum Wasserstoff: die Wasserstoffverbindungen von Jod, Tellur, Antimon und Arsen sind sehr unbeständig und zerfallen leicht in ihre Bestandtheile; Germanium, Zinn und Wismuth endlich vereinigen sich nicht mehr mit Wasserstoff.

Die bemerkenswerthen Beziehungen zwischen den Atomgewichten der Elemente der 4 Gruppen sind aus folgender Zusammenstellung ersichtlich:

C = 12,00	N = 14,04	O = 16,00	Fl = 19
Si = 28,4	P = 31,0	S = 32,06	Cl = 35,45
Ge = 72	As = 75	Se = 79,1	Br = 79,96
Sn = 118,5	Sb = 120	Te = 127	J = 126,85.

Wir werden auf diese Verhältnisse bei der Darlegung des periodischen Systems der Elemente näher eingehen.

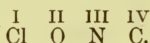
Die Werthigkeit der Elemente. Der chemische Bau der Moleküle.

Jedes von den Elementen der Halogengruppe gibt mit Wasserstoff nur eine einzige Verbindung: den Halogenwasserstoff. Bei den Elementen der drei anderen bisher besprochenen Gruppen finden wir diese Einfachheit nur ausnahmsweise wieder. So sind uns vom Sauerstoff und vom Schwefel je zwei Verbindungen mit Wasserstoff bekannt: H_2O und H_2O_2, H_2S und H_2S_5; bei Phosphor und Stickstoff sind die Wasserstoffverbindungen noch zahlreicher, und bei Kohlenstoff endlich treffen wir Wasserstoffverbindungen in unübersehbarer Menge. Aus dieser auf den ersten Blick verwirrenden Mannigfaltigkeit gelangen wir zu sehr einfachen Verhältnissen, wenn wir uns auf die wasserstoffreichsten Verbindungen jedes Metalloïds beschränken, auf die Verbindungen, worin die Fähigkeit des Metalloïds, sich mit Wasserstoff zu vereinigen, das höchste Maass erreicht hat. Wir haben dann nur die folgenden Wasserstoffverbindungen zu berücksichtigen, die wieder gruppenweise zusammengefasst sind:

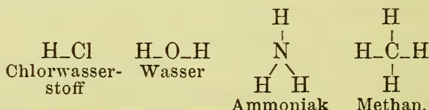
CH_4	NH_3	OH_2	FlH
SiH_4	PH_3	SH_2	ClH
—	AsH_3	SeH_2	BrH
—	SbH_3	TeH_2	JH.

Unter den vielen Hunderten der uns bekannten Verbindungen von Kohlenstoff mit Wasserstoff ist keine wasserstoffreicher wie Methan; der an Wasserstoff nächst reiche Kohlenwasserstoff ist das Aethan, C_2H_6; er enthält auf 1 Atom Kohlenstoff nur 3 Atome Wasserstoff; bei allen anderen finden wir im Molekül auf 1 Kohlenstoffatom immer weniger wie 3 Atome Wasserstoff. Wir müssen daher annehmen, dass das Kohlenstoffatom unter den Bedingungen, die unserer Beobachtung zugänglich sind, nicht mehr wie vier Atome Wasserstoff zu binden vermag. Aehnliches gilt für die anderen oben genannten Elemente; auch hier führen uns die Thatsachen dazu, für jedes derselben gegenüber Wasserstoff eine Werthigkeit (Valenz, Atomigkeit) anzunehmen, die es nicht überschreitet. So sind die Elemente der Fluorgruppe einwerthig, die der Sauerstoffgruppe zweiwerthig; Stickstoff und die ihm ähnlichen Elemente sind dreiwerthig; Kohlenstoff und Silicium vierwerthig. *Die Werthigkeit eines Elementes giebt demnach die grösste Zahl von Wasserstoffatomen an, die ein Atom von ihm zu binden vermag.* Man hat den Gebrauch angenommen, den Elementen ihrer Werthigkeit entsprechend, Affinitäts- oder Valenzeinheiten zuzuschreiben, z. B. zu sagen, der Kohlenstoff besitzt vier, der Sauerstoff zwei Affinitätseinheiten. Doch soll dies nur der Thatsache Ausdruck geben, dass sich ein Kohlenstoffatom mit nicht mehr wie vier, ein Sauerstoffatom mit nicht mehr wie zwei Wasserstoffatomen vereinigt (vergl. unten).

Die Werthigkeit der Elemente bezeichnet man häufig durch Striche oder römische Ziffern, die man über das Atomzeichen setzt:

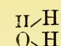


Die gegenseitige Bindung zweier Affinitätseinheiten deutet man durch einen Bindestrich an:

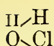


In diesen Formeln stellen die Atome des Sauerstoffs, des Stickstoffs, des Kohlenstoffs — überhaupt der mehrwerthigen Elemente —, gleichsam die Kerne vor, woran sich die Wasserstoffatome lagern.

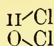
In diesen Molekülen können nun die Wasserstoffatome durch andere Elemente ersetzt (vertreten, substituirt) werden (S. 181). Hierbei ersetzen die einwerthigen Halogenatome je ein Wasserstoffatom:



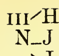
Wasser



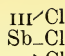
Unterchlorige Säure



Chlor-oxyd

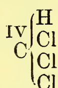


Jodstick-stoff

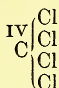


Antimon-chlorid.

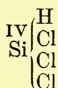
Anstatt der Bindestriche bedient man sich auch in nachstehender Weise der Klammern:



Chloroform

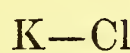


Chlorkohlen-stoff

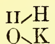


Silicium-chloroform.

Wenn in den genannten Wasserstoffverbindungen Wasserstoff durch das einwerthige Kalium ersetzt wird, erhält man:



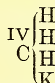
Kalium-chlorid



Kalium-hydroxyd

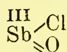


Dikalium-imid

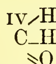


Kalium-methyl.

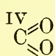
Zweiwerthige Elemente, wie Sauerstoff und Schwefel, ersetzen in den Wasserstoffverbindungen zwei Atome Wasserstoff, in den Halogenverbindungen zwei Atome Halogen:



Antimon-oxychlorid



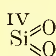
Methylen-oxyd



Kohlenstoff-dioxyd

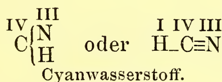


Schwefel-kohlenstoff

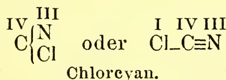


Silicium-dioxyd.

Der dreiwerthige Stickstoff endlich kann 3 Atome Wasserstoff oder Halogen vertreten:



Cyanwasserstoff.



Chlorcyan.

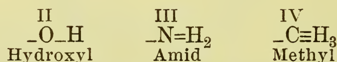
In diesen Substitutionen, wobei sich die Elemente nach ihrer Werthigkeit Atom für Atom vertreten, haben wir ein Mittel, die aus den Gasdichten erschlossenen Molekulargewichte auf rein chemischem Wege zu prüfen. Aus dem Methan, dessen Molekül der Gasdichte zufolge durch die Formel CH_4 dargestellt werden muss, erhalten wir, indem wir seinen Wasserstoff Atom für Atom durch Chlor ersetzen, die vier Verbindungen CH_3Cl, CH_2Cl_2, $CHCl_3$, CCl_4, deren Zusammensetzung durch die Analyse bestimmt worden ist. Wäre das Molekül des Methans durch eine grössere Formel, etwa durch C_2H_8 auszudrücken, so müssten bei der Chlorirung nicht blos 4, sondern 8 verschiedene gechlorte Methane entstehen: C_2H_7Cl,

$C_2H_6Cl_2$, $C_2H_5Cl_3$ u. s. w. von denen sich vier (C_2H_7Cl — $C_2H_5Cl_3$ — $C_2H_3Cl_5$ — C_2HCl_7) ihrer Zusammensetzung nach scharf von den obigen unterscheiden würden. Da wir aber bis jetzt niemals mehr wie 4 gechlorte Methane, niemals ein wasserstoffreicheres wie CH_3Cl und ein wasserstoffärmeres wie $CHCl_3$ haben darstellen können, so kommen wir auch auf rein chemischem Wege dazu, dem Methan die Molekularformel CH_4 zuzuschreiben. Diese Methode der Molekulargewichtsbestimmung lässt sich häufig auch dann noch benutzen, wenn die Gasdichte nicht bestimmbar ist.

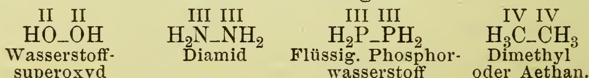
Die Vertretungen gewähren aber auch Aufschluss über die Grösse der Atomgewichte vieler Elemente, insofern, wie schon mehrmals betont worden ist, *das Atomgewicht die kleinste Menge eines Elementes ist, die sich im Molekül irgend einer seiner Verbindungen findet.* Wenn wir finden, dass die kleinste Gewichtsmenge Chlor, die in das Molekül irgend einer Verbindung eintritt, sich zu der vertretenen Wasserstoffmenge verhält wie 35,45 : 1,01 ($O = 16$), so müssen wir annehmen, dass durch diese Zahlen die Atomgewichtwerthe beider Elemente auszudrücken sind.

Die Gleichwerthigkeit bezeichnet man mit dem Worte Aequivalenz. 1 Atom Chlor ist aequivalent einem Atom Wasserstoff: 35,45 Gewichtstheile Chlor sind mithin aequivalent 1,01 Gewichtstheilen Wasserstoff. 1 Atom Sauerstoff ist aequivalent 2 Atomen Wasserstoff; folglich 2,02 Gewichtstheile Wasserstoff 16,00 Gewichtstheilen Sauerstoff, oder 1,01 Theil Wasserstoff 8 Theilen Sauerstoff. Ferner ist 1 Atom Stickstoff, oder 14,04 Theile, aequivalent 3 Atomen oder 3,03 Theilen Wasserstoff; 1,01 Theil Wasserstoff ist daher aequivalent $\frac{14,04}{3} = 4,68$ Theilen Stickstoff u. s. w. Die 8 Gewichtstheilen Sauerstoff gleichwerthigen Mengen nennt man Verbindungs- oder Aequivalentgewichte; man gebrauchte sie früher statt der Atomgewichte (vgl. S. 68). Wie aus dem vorhergehenden ersichtlich, sind die Aequivalentgewichte mehrwerthiger Elemente Theile der Atomgewichte, die der Werthigkeit des Elementes entsprechen.

Wenn mithin die Werthigkeit eines Elementes in Beziehung zum Wasserstoff (wie auch zu den anderen Elementen) eine bestimmte Grösse hat, so wirft sich die Frage auf, was sich ergeben wird, wenn man den gesättigten Molekülen, z. B. dem Wasser H_2O, dem Ammoniak NH_3, dem Methan CH_4, ein Atom Wasserstoff entzieht. Es hat sich ergeben, dass die dadurch entstehenden Gruppen oder Reste:

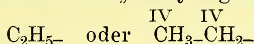


nicht im freien Zustande bestehen können. Ueberall da, wo man ihre Bildung erwarten könnte, vereinigen sich ungesättigte Gruppen (ähnlich wie elementare Atome) mit einander und bilden gesättigte Moleküle. So entstehen die Verbindungen:



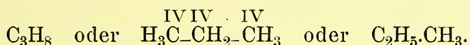
Zu einer derartigen Vereinigung ist namentlich der Kohlenstoff ge-

neigt. Entzieht man dem Dimethyl oder Aethan C_2H_6 ein Atom Wasserstoff, so hinterbleibt die „Aethyl“ genannte Gruppe:



$$C_2H_5\text{–} \quad \text{oder} \quad \overset{IV}{C}H_3\text{–}\overset{IV}{C}H_2\text{–}$$

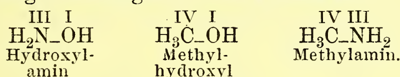
worin eine Kohlenstoffaffinität nicht gesättigt ist; dieselbe kann sich abermals mit einer Methylgruppe CH_3 vereinigen. Es entsteht so der Körper



$$C_3H_8 \quad \text{oder} \quad H_3\overset{IV}{C}\text{–}\overset{IV}{C}H_2\text{–}\overset{IV}{C}H_3 \quad \text{oder} \quad C_2H_5.CH_3.$$

Durch Fortsetzung dieser „Verkettung“ der Kohlenstoffatome erhält man eine gliederreiche Reihe von Kohlenwasserstoffen (C_4H_{10}, C_5H_{12} u. s. w.) der allgemeinen Formel C_nH_{2n+2} (vgl. S. 173).

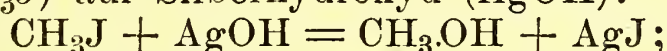
Aber nicht nur gleichartige Reste oder Gruppen, sondern auch ungleichartige vereinigen sich mit einander:



$$H_2\overset{III}{N}\text{–}\overset{I}{O}H \qquad H_3\overset{IV}{C}\text{–}\overset{I}{O}H \qquad H_3\overset{IV}{C}\text{–}\overset{III}{N}H_2$$

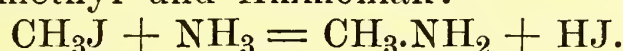
Hydroxylamin — Methylhydroxyl — Methylamin.

Man bewirkt derartige Vereinigungen gewöhnlich vermittelst doppelter Umsetzung. So entsteht Methylhydroxyd (Holzgeist) durch Einwirkung von Jodmethyl (CH_3J) auf Silberhydroxyd (AgOH):



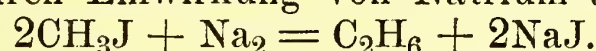
$$CH_3J + AgOH = CH_3.OH + AgJ;$$

Methylamin aus Jodmethyl und Ammoniak:



$$CH_3J + NH_3 = CH_3.NH_2 + HJ.$$

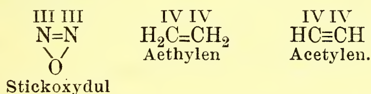
Dimethyl entsteht durch Einwirkung von Natrium auf Jodmethyl:



$$2CH_3J + Na_2 = C_2H_6 + 2NaJ.$$

Indem Natrium sich mit Jod vereinigt, setzt es die Methylgruppen in Freiheit, die sich dann mit einander verbinden.

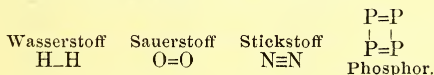
Zwei mehrwerthige Atome können sich auch so mit einander vereinigen, als ob sie durch je zwei oder drei Affinitäten aneinander gebunden wären:



$$\overset{III}{N}=\overset{III}{N} \qquad H_2\overset{IV}{C}=\overset{IV}{C}H_2 \qquad H\overset{IV}{C}\equiv\overset{IV}{C}H$$

N=N, \/, O: Stickoxydul — Aethylen — Acetylen.

Man spricht dann von *doppelter* und *dreifacher* Bindung, ohne indessen dadurch über die Festigkeit des Zusammenhangs etwas aussagen zu wollen. Durch Vereinigung gleichartiger Atome entstehen derart die Moleküle der Elemente:



Wasserstoff H–H — Sauerstoff O=O — Stickstoff N≡N — Phosphor P=P, | |, P=P.

Die Aneinanderlagerung oder Verbindung der Atome im Molekül nach Affinitätseinheiten nennt man *chemischen Bau*, *chemische Konstitution* oder *chemische Struktur* der Körper; die sie darstellenden Formeln bezeichnet man als *Konstitutions-*

oder Strukturformeln. Natürlich wird durch die chemische Struktur nicht die wirkliche Lagerung der Atome im Raume dargestellt; darüber wissen wir auch jetzt noch nichts Sicheres. Die Grundlehre vom chemischen Bau der Moleküle besagt, dass die *Affinitätseinheit eines Atomes sich mit einer Affinitätseinheit eines anderen Atomes bindet.*

Diese einfachen Verhältnisse werden jedoch durch folgende Umstände verwickelt. Wir sahen, dass unter den Elementen der Stickstoffgruppe Phosphor und Antimon sich mit 3 und 5 Atomen eines Halogens verbinden; dass Schwefel, Selen und Tellur mit 2 und mit 4 Atomen Chlor oder Brom zusammentreten; dass Jod mit 1 und mit 3 Atomen Chlor und mit 5 Atomen Fluor sich vereinigt. Nur die vierwerthigen Elemente Kohlenstoff und Silicium vermögen, wie 4 Atome Wasserstoff, so auch nicht mehr als 4 Atome der Halogene zu binden:

IV CCl_4	III PCl_3	II SCl_2	I JCl
—	V PCl_5	IV SCl_4	III JCl_3
—	—	—	V JFl_5.

Es ergiebt sich hieraus, dass die Elemente (mit Ausnahme des Kohlenstoffs und Siliciums) den Halogenen gegenüber nicht die gleiche konstante Werthigkeit äussern, wie gegenüber Wasserstoff. Phosphor und seine Verwandten erscheinen 3- und 5-werthig, die Elemente der Schwefelgruppe 2- und 4-werthig, Jod erscheint 1-, 3- und 5-werthig.

Diese wechselnde Werthigkeit der Metalloïde äussert sich noch deutlicher und allgemeiner in den Sauerstoffverbindungen. Wir kennen von Kohlenstoff, Stickstoff, Schwefel, Chlor und Jod folgende Sauerstoffverbindungen, die zum Theil den Sauerstoffverbindungen der andern Glieder der betreffenden Gruppe völlig entsprechen:

II CO	I N_2O	III S_2O_3	I Cl_2O
IV CO_2	II NO	IV SO_2	IV ClO_2
—	III N_2O_3	VI SO_3	V J_2O_5
—	IV NO_2	VII S_2O_7	—
—	V N_2O_5	—	—

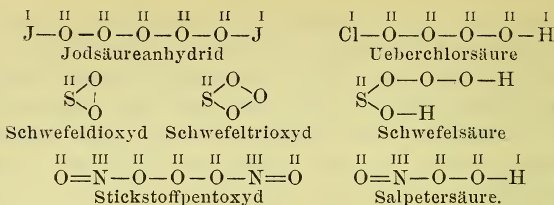
Die Werthigkeit des Jods und Stickstoffs erreicht hier 5, die des Schwefels 7 Affinitätseinheiten — unter der Voraussetzung, dass der Sauerstoff konstant zweiwerthig und völlig an das andere Ele-

ment gebunden ist. Die Elemente der Stickstoffgruppe sind sowohl in Beziehung zu den Halogenen als auch zum Sauerstoff nicht mehr als fünfwerthig (PCl_5, PFl_5, $SbCl_5$). Kohlenstoff endlich verhält sich sowohl zum Wasserstoff als auch zum Chlor und Sauerstoff ausschliesslich vierwerthig. Noch deutlicher treten diese Verhältnisse, wie wir sehen werden, bei den Hydroxylderivaten der Oxyde, bei den Säuren auf.

Wir schliessen daher, *dass die Valenz nicht eine den Elementen an und für sich zukommende Eigenschaft ist, sondern dass sie abhängig ist von der Natur der sich mit einander verbindenden Elemente und von den äusseren Umständen, worunter dies stattfindet.* Im Allgemeinen kann man zweierlei Werthigkeiten unterscheiden: die Wasserstoffwerthigkeit und die Halogen- oder Sauerstoffwerthigkeit. Die Wasserstoffwerthigkeit ist für alle Elemente eine *konstante*: für Cl = 1, für O = 2, für N = 3, für C = 4. Gegenüber Chlor und Sauerstoff erweisen sich die meisten Elemente von *wechselnder Valenz*; und zwar ändert sie sich — unter der oben gemachten Voraussetzung — für Elemente der Chlorgruppe von 1 zu 4 zu 5; für Elemente der Schwefelgruppe von 4 zu 6 und von 3 zu 7; für den Stickstoff von 1 zu 3 zu 5 und von 2 zu 4.

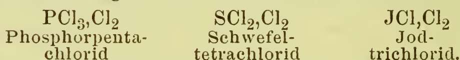
Ob man den Elementen eine wechselnde Valenz zuschreibt, oder aber die Maximalvalenz als wahres Maass annimmt und die niedern Verbindungen als ungesättigte auffasst, ist durchaus gleichgültig, da wir über das Wesen der Valenz keine Vorstellung haben. Wir werden später sehen, dass diese Veränderlichkeit der Valenz bis zu einem gewissen Grade Ausdruck und Verallgemeinerung in dem periodischen System der Elemente findet, das auf der Anordnung der Elemente nach der Grösse ihrer Atomgewichte beruht.

In der oben dargestellten Weise gelangen wir, ausschliesslich den Thatsachen folgend, zum Begriff der wechselnden Valenz. Bis vor Kurzem wurde oft eine andere Anschauung vertreten, wonach die Werthigkeit eine absolute, konstante Eigenschaft der Elementaratome ist. Nach dieser Anschauung lässt sich die wahre Werthigkeit oder Atomigkeit nur aus den Wasserstoffverbindungen ableiten; die Halogene sind unbedingt einwerthig; die Elemente der Sauerstoffgruppe zweiwerthig, die Elemente der Stickstoffgruppe dreiwerthig. Um die konstante Werthigkeit für alle Verbindungen durchzuführen, werden verschiedene Annahmen gemacht. Zur Erklärung der Sauerstoffverbindungen nimmt man eine kettenförmige Bindung der zweiwerthigen Sauerstoffatome an, in derselben Art wie sich die Kohlenstoffatome in den Kohlenstoffverbindungen verketten (Seite 191) — wie aus folgenden Formeln ersichtlich:



Darnach scheint es, dass die Sauerstoffatome sich unbegrenzt aneinander binden können, ähnlich wie die Kohlenstoffatome in den Kohlenstoffverbindungen. Indessen giebt es thatsächlich eine Maximalbindungsfähigkeit der verschiedenen Elementgruppen für Sauerstoff, die von Gruppe zu Gruppe wechselt (für Jod = 5, für Schwefel = 7, für Stickstoff = 5, für Kohlenstoff = 4). Jedenfalls muss aber auch bei Annahme der konstanten Valenz die Ursache für die verschiedene Anzahl der sich zusammenkettenden Sauerstoffatome in der Natur des anderen Elementes begründet sein. Sodann spricht der Umstand, dass die höheren Oxyde oder ihre Hydrate (ClO_4H, SO_4H_2, NO_3H) beständiger sind als die niederen (vergl. weiter unten) entschieden gegen die Verkettung der Sauerstoffatome, wie eine solche in den unbeständigen Hyperoxyden vielleicht stattfindet.

Zur Erklärung anderer Verbindungen unter Annahme konstanter Valenz muss zwischen atomistischen und molekularen Verbindungen unterschieden werden. Atomistische Verbindungen sind solche, die sich aus der konstanten Atomigkeit erklären lassen. Alle andern werden als Molekularverbindungen aufgefasst, entstanden durch Zusammenlagerung von zwei oder mehr Molekülen auf Grund neu anzunehmender Molekularaffinitäten. So werden die Körper PCl_5, SCl_4, JCl_3 als Additionen atomistischer Verbindungen mit Chlormolekülen betrachtet:

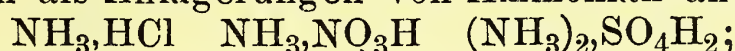


Einen Beweis dafür, dass diese Verbindungen anders gebaut seien als die wahren Atomverbindungen, sah man darin, dass sie beim Uebergang in Dampfform in einfachere Verbindungen zerfallen; die Molekularverbindungen sollten nicht in Dampfform bestehen können. Wir sahen aber, dass die Zersetzung der Moleküle PCl_5, SCl_4 nur eine allmähliche, mit der Temperatur zunehmende ist, und dass sie bei niedrigeren Temperaturen unzersetzt verdampfen (vgl. Seite 158). Auch wahre Atomverbindungen, wie SO_4H_2 und NO_3H, zersetzen sich häufig bei ihrer Vergasung in einfachere Moleküle (vgl. Schwefelsäure).

Besonders beweisend für die Fünfwerthigkeit des Phosphors ist das bei gewöhnlicher Temperatur gasförmige Phosphorpentafluorid PFl_5; auch das Jod bildet ein flüchtiges Pentafluorid JFl_5. Bemerkenswerth ist, dass die Metalloïde mit den niedrigeren Halogenen (Fluor und Chlor) beständigere und höhere Verbindungen geben als mit Brom und Jod, die ein grösseres Atomgewicht besitzen (vgl. Seite 159). Die Annahme, dass auch Molekularverbindungen in Gasform bestehen können, würde ihre Unterscheidung von den atomistischen Verbindungen zu einer rein willkürlichen, nicht in der Natur der Körper selbst liegenden stempeln. Es bestehen aber auch Verbindungen in Dampfform, die sich keineswegs als molekulare auffassen lassen. So bildet das gewöhnlich 4- oder 6-werthige

Wolfram (WCl_6, $WOCl_4$) ein dampfförmiges Pentachlorid WCl_5, und ebenso das dem Wolfram ähnliche Molybdän das Pentachlorid $MoCl_5$. Ferner liefert das meistens fünfwerthige Vanadin ($VdOCl_3$) ein dampfförmiges Tetrachlorid $VdCl_4$.

Die Salze des Ammoniaks werden nach der Lehre von der konstanten Valenz nicht als Ammoniumverbindungen ($\overset{V}{N}H_4Cl$, $\overset{V}{N}H_4NO_3$, $SO_4(\overset{V}{N}H_4)_2$ — Seite 143, sondern als Anlagerungen von Ammoniak an Säuren aufgefasst:



$$NH_3,HCl \quad NH_3,NO_3H \quad (NH_3)_2,SO_4H_2;$$

hierdurch erscheint aber ihre Aehnlichkeit mit den Metallsalzen als eine räthselhafte. Auch lassen sich die Eigenschaften vieler Verbindungen, wie $\overset{V}{P}OCl_3$, $(C_2H_5)_3\overset{V}{P}O$, $(CH_3)_3\overset{IV}{S}.OH$. $(CH_3)_2\overset{IV}{S}O$, $(CH_3)_4\overset{V}{N}.OH$ und anderer, bei Annahme konstanter Valenz nicht deuten. Das Dasein des Kaliumpermanganats MnO_4K ist mit einer konstanten 2- oder 4-Werthigkeit des Mangans gleichfalls nicht vereinbar. Vergl. auch S. 203.

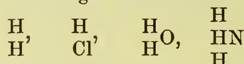
Freilich lässt sich bis jetzt der Annahme von Molekularadditionen noch nicht ganz entrathen, namentlich für die sogenannten Krystallwasserverbindungen; es besteht aber das mit Erfolg angebahnte Bestreben, alle solche Verbindungen aus der höhern Valenz der Elemente abzuleiten. Während mithin die Lehre von der konstanten Valenz nur die sogenannten atomistischen Verbindungen zusammenfasst, zieht die erweiterte Valenzlehre auch alle andern in den Kreis der Verallgemeinerung.

Vor allem jedoch müssen wir bedenken, dass das Wesen der chemischen Bindung und die Ursache der Werthigkeit der Atome uns gänzlich unbekannt sind, und dass demnach weder die Annahme einer wechselnden noch einer konstanten Valenz eine letzte Erklärung bildet. Unsere Aufgabe wird sich vielmehr darauf beschränken müssen, die wechselnden Verbindungsverhältnisse den Thatsachen getreu entsprechend und möglichst frei von hypothetischem Beiwerk darzustellen. Die Annahme einer konstanten Valenz, die anfangs als die einfachere bevorzugt wurde, vermag, wie wir gesehen haben, den Thatsachen nicht mehr gerecht zu werden. Dagegen schmiegt sich die Annahme einer wechselnden Valenz allen Thatsachen vollkommen an; sie ist deren einfachster Ausdruck. Ueberdies zeigen eine ähnlich wechselnde Valenz, wie die Atome der Elemente, gewisse Kohlenwasserstoffradikale. Durch Austritt von Wasserstoff aus den Grenzkohlenwasserstoffen entstehen Radikale oder Gruppen von wachsender Werthigkeit; aus C_2H_6 z. B. C_2H_5, C_2H_4, C_2H_3, C_2H_2. Die Gruppe C_2H_2 verhält sich aber sowohl 2- wie 4-werthig, die Gruppe C_2H_3 1- und 3-werthig. Sehr wahrscheinlich sind auch die chemischen Elementaratome, gleich diesen Radikalen, noch zusammengesetzter Natur.

Die oben dargelegten Grundsätze der Lehre von der chemischen Struktur äussern sich am deutlichsten und am gesetzmässigsten an den Verbindungen des Kohlenstoffs. Der innere Bau der unzähligen Kohlenstoffverbindungen erklärt sich aus der Vierwerthigkeit der Kohlenstoffatome und ihrer Fähigkeit, sich mit einzelnen Affinitätseinheiten untereinander zu binden. In den andern, sogenannten anorganischen Verbindungen sind die Valenz- und Strukturverhältnisse verwickelter und unbekannter; aber auch hier

äussern sich jetzt schon so viele Regelmässigkeiten, dass dadurch das thatsächliche Material bedeutend vereinfacht und übersichtlicher wird. Die Lehre von der Valenz und Struktur ist der erste Versuch, die dem Gesetze der multiplen Proportionen zu Grunde liegenden Thatsachen auf Eigenschaften der Elementaratome zurückzuführen. Da diese Theorie nur thatsächliche Verhältnisse zusammenfasst, so kann sie nicht verneint, sondern nur weiter ausgebaut werden.

Die Idee der verschiedenen Werthigkeit der Atome lag unentwickelt bereits der Gerhardt'schen Typentheorie zu Grunde, wonach die chemischen Verbindungen auf wenige Grundformen oder Typen:

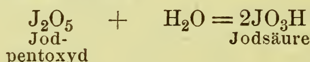


$$\begin{matrix}H\\H\end{matrix},\quad \begin{matrix}H\\Cl\end{matrix},\quad \begin{matrix}H\\H\end{matrix}O,\quad \begin{matrix}H\\HN\\H\end{matrix}$$

zurückgeführt wurden. Auch wir werden von dieser Art zu vergleichen noch mehrmals Gebrauch machen (vgl. S. 227). Nachdem 1852 durch Edw. Frankland die Lehre von der Sättigungskapazität der Elementaratome begründet worden war, fügte August Kekulé den Typus CH_4 den obigen hinzu und löste in klarer und überzeugender Weise die Frage, wie Kohlenstoffatome sich mit einander zu verbinden und ihre Affinitäten zu sättigen vermögen (1857—1859). Hierdurch schuf er eine der Grundlagen der heutigen Chemie — die Lehre von der Verkettung der Atome. Vergl. den geschichtlichen Ueberblick in Richter-Anschütz, Organ. Chemie. 8. Aufl. I, 22.

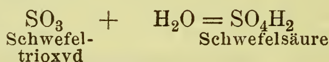
Sauerstoffverbindungen der Metalloïde.

Fast alle Sauerstoffverbindungen der Metalloïde bilden durch Vereinigung mit Wasser Säuren:



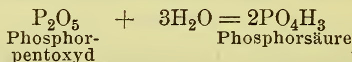
$$J_2O_5 + H_2O = 2JO_3H$$

Jodpentoxyd — Jodsäure



$$SO_3 + H_2O = SO_4H_2$$

Schwefeltrioxyd — Schwefelsäure



$$P_2O_5 + 3H_2O = 2PO_4H_3$$

Phosphorpentoxyd — Phosphorsäure

Andrerseits können diese Oxyde durch Entziehung der Elemente des Wassers aus den Säuren dargestellt werden; man bezeichnet sie daher gewöhnlich als Anhydride der entsprechenden Säuren: J_2O_5 als Jodsäure-anhydrid, SO_3 als Schwefelsäure-anhydrid, P_2O_5 als Phosphorsäure-anhydrid u. s. w.

Wenn in den Säuren Wasserstoff durch Metalle ersetzt wird, entstehen Salze. Je nach der Zahl der durch Metalle ersetzbaren

Wasserstoffatome unterscheidet man einbasische, zweibasische dreibasische, mehrbasische Säuren.

Wie die Metalloïde, so sind auch die Metalle verschiedenwerthig; die einwerthigen Metalle (Natrium, Kalium, Silber) ersetzen je ein Wasserstoffatom, die mehrwerthigen ersetzen mehrere Wasserstoffatome. Die mehrwerthigen Metalle können daher mehrere Säurereste binden. Hieraus erklärt sich die Bedeutung z. B. folgender chemischen Formeln:

$\overset{(I)_2}{SO_4K_2}$	$\overset{I\ I}{SO_4KNa}$	$\overset{II}{SO_4Ca}$
Schwefelsaures Kalium	Schwefelsaures Kalium-Natrium	Schwefelsaures Calcium
$\overset{I}{NO_3K}$	$\overset{II}{(NO_3)_2Cu}$	$\overset{III}{(NO_3)_3Bi}$
Salpetersaures Kalium	Salpetersaures Kupfer	Salpetersaures Wismuth.

Anstatt der eben angewandten Benennungen für die Salze gebraucht man häufig auch latinisirte. So heissen die Salze der Schwefelsäure Sulfate (z. B. Kaliumsulfat SO_4K_2); die Salze der Salpetersäure — Nitrate (z. B. Natriumnitrat NO_3Na); die der Phosphorsäure — Phosphate, u. s. w. Die Zeichen der Metalle könner entweder vor oder hinter die Zeichen der Metalloïde gesetzt werden: K_2SO_4 oder SO_4K_2; durch die zweite Schreibart will man gewöhnlich andeuten, dass das Metall mit Sauerstoff in Verbindung steht.

---

1. Sauerstoffverbindungen der Halogene.

Sauerstoffverbindungen des Fluors sind nicht bekannt. Von den andern Halogenen vereinigt sich nur Jod unmittelbar mit Sauerstoff; doch lassen sich Oxyde des Chlors auf Umwegen darstellen. Von Brom kennt man nur die den Oxyden entsprechenden Hydrate bez. Säuren.

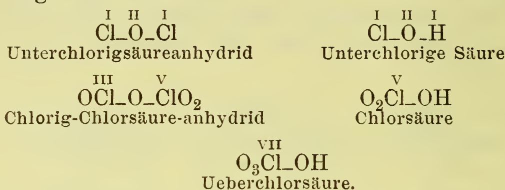
Chlor bildet die nachstehend aufgeführten Anhydride und Säuren:

Anhydride	Säuren
Cl_2O	$ClOH$ Unterchlorige Säure
—	(ClO_2H Chlorige Säure)
ClO_2 bez. Cl_2O_4	
—	ClO_3H Chlorsänre
—	ClO_4H Ueberchlorsäure.

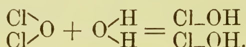
Der Körper Cl_2O_4 ist als ein gemischtes Anhydrid der Chlorsäure und der chlorigen Säure zu betrachten; die chlorige Säure selbst ist nicht in freiem Zustande, sondern in Form von Salzen beständig.

Auch die Anhydride der Säuren ClO_2H, ClO_3H und ClO_4H, denen die Formeln Cl_2O_3, Cl_2O_5 und Cl_2O_7 zukommen würden, sind nicht bekannt.

Der chemische Bau dieser Verbindungen kann durch folgende Formeln ausgedrückt werden:

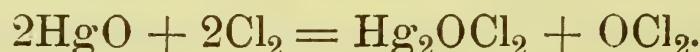


In den Säuren nimmt man die einwerthige Gruppe OH (Hydroxyl oder Wasserrest) an, deren Wasserstoff bei der Einwirkung von Metallen oder Basen durch Metalle ersetzt werden kann. Die mit dem Hydroxyl verbundene Gruppe (ClO_2 oder ClO_3) nennt man S ä u r e r e s t oder S ä u r e r a d i k a l. In den Anhydriden der einbasischen Säuren sind zwei Säureradikale durch ein Sauerstoffatom gebunden; bei der Einwirkung von Wasser zerfallen sie in 2 Moleküle Säure:



Die Salze der Ueberchlorsäure werden *Hyperchlorate* oder *Perchlorate* genannt, die der Chlorsäure — *Chlorate*, die der chlorigen Säure — *Chlorite*, die der unterchlorigen Säure — *Hypochlorite* *).

Chlormonoxyd Cl_2O oder **Unterchlorigsäure-anhydrid** entsteht beim Ueberleiten von trockenem Chlorgas über gefälltes, durch Eis oder kaltes Wasser gekühltes Quecksilberoxyd, neben braunem Quecksilberoxychlorid:



$$2HgO + 2Cl_2 = Hg_2OCl_2 + OCl_2.$$

Das gefällte Quecksilberoxyd muss vor seiner Verwendung bis gegen 300^0 erhitzt worden sein, da es sonst zu heftig auf Chlor einwirkt, und an Stelle von Chloroxyd fast nur Sauerstoff entsteht. Rothes Quecksilberoxyd wird von Chlor nur sehr träge angegriffen.

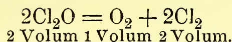
Das entweichende Gas wird durch eine gebogene, mit einer Kältemischung von Eis und Chlorcalcium gekühlte Glasröhre ge-

---

*) Die offizinelle latinisirte Bezeichnung der Arzneimittel und pharmazeutischen Präparate weicht leider in vielen Fällen von der chemischen ab. So ist z. B. das Kalium chloratum des Arzneibuches nicht etwa Kaliumchlorat (chlorsaures Kalium $KClO_3$), sondern Chlorkalium (Kaliumchlorid, KCl); das Chlorat führt den offizinellen Namen Kalium chloricum. Da diese latinisirte Bezeichnung nicht international, sondern nur in Deutschland gebräuchlich ist, so fehlt ihr jede Daseinsberechtigung.

leitet, in der es sich zu einer rothbraunen Flüssigkeit verdichtet, die bei $+5^0$ siedet. Das gasförmige Chloroxyd ist gelblich braun gefärbt, besitzt einen äusserst unangenehmen Geruch und greift die Athmungswerkzeuge stark an. Seine Gasdichte entspricht der Molekularformel $Cl_2O = 86,9$.

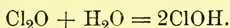
Das gasförmige oder flüssige Chloroxyd ist sehr unbeständig und explosiv. Beim Erhitzen, in Berührung mit einer Flamme und durch den elektrischen Funken verknallt es zu Sauerstoff und Chlor:



$$2Cl_2O = O_2 + 2Cl_2$$

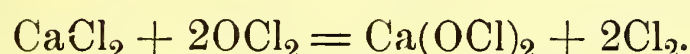
2 Volum 1 Volum 2 Volum.

Ebenso verpufft es in Berührung mit Schwefel, Phosphor und organischen Stoffen, z. B. Kautschuk. Es wirkt stark oxydirend und bleichend. Es löst sich in Wasser zu wässeriger unterchloriger Säure:



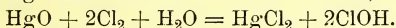
$$Cl_2O + H_2O = 2ClOH.$$

Ueber poröses Chlorcalcium geleitet, bildet es unterchlorigsauren Kalk und Chlor:



$$CaCl_2 + 2OCl_2 = Ca(OCl)_2 + 2Cl_2.$$

Unterchlorige Säure ClOH ist nur in wässeriger Lösung bekannt. Ihr Vorkommen im Chlorwasser wurde bereits erwähnt (s. S. 45). Eine wässrige Lösung von ihr stellt man dar, indem man frisch gefälltes gelbes Quecksilberoxyd mit Wasser überschichtet und unter lebhaftem Umschütteln bei Abschluss von Licht und unter Wasserkühlung Chlor einleitet:

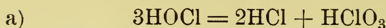


$$HgO + 2Cl_2 + H_2O = HgCl_2 + 2ClOH.$$

Das hierbei entstehende Quecksilberchlorid vereinigt sich mit überschüssigem Oxyd zu Oxychlorid (s. o.). Die filtrirte Lösung wird destillirt, wobei, zumal anfangs, starker Chlorgeruch auftritt. Die ersten Destillate sind besonders reich an unterchloriger Säure; durch Einblasen von Luft wird daraus das freie Chlor vertrieben (Balard).

In ähnlicher Weise lässt sich unterchlorige Säure auch durch Einleiten von Chlor in Wasser darstellen, worin Kreide aufgeschlämmt ist: $CaCO_3 + 2Cl_2 + H_2O = CaCl_2 + CO_2 + 2HClO$ (Williamson); ferner durch Destillation verdünnter Bleichsalzlösungen mit soviel verdünnter Säure, wie zum Zerlegen des Hypochlorits erforderlich ist; z. B $NaClO + NaCl + NO_3H = NO_3Na + NaCl + ClOH$ (Gay-Lussac). Sehr gut eignet sich hierzu die schwache Borsäure, die das Chlorid nicht zerlegt.

Starke wässrige Lösungen (ung. 5 proz.) sehen gelblich aus. Unterwirft man sie der Destillation, so erfolgt theilweise Zersetzung unter Bildung von Chlorsäure und Chlor:

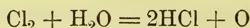


$$\text{a)} \quad 3HOCl = 2HCl + HClO_3$$

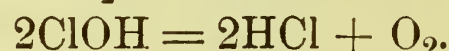


$$\text{b)} \quad 2HCl + 2HOCl = 2Cl_2 + 2H_2O.$$

Bei Destillation verdünnter Lösungen ist die Zersetzung nur gering; auch am Lichte sind sie, im Gegensatz zu starken, ziemlich haltbar. Diese Lösungen, die einen eigenthümlichen faden Geruch besitzen, wirken stark oxydirend und bleichend. Die bleichende Wirkung lässt sich auf die von Sauerstoff im Entstehungszustande zurückführen (s. S. 46); bei einer gegebenen Menge unterchloriger Säure ist sie doppelt so gross, wie bei der entsprechenden Menge freien Chlors:



$$Cl_2 + H_2O = 2HCl + O$$



$$2ClOH = 2HCl + O_2.$$

Durch Salzsäure wird unterchlorige Säure unter Bildung von Chlor und Wasser zerlegt (s. o.); es entwickelt sich hierbei doppelt soviel Chlor, wie in der unterchlorigen Säure enthalten ist.

Die unterchlorige Säure ist eine sehr schwache Säure, schwächer wie Kohlensäure; so entsteht denn auch beim Einleiten von Chlor in wässrige Lösungen kohlensaurer Salze freie unterchlorige Säure:



$$K_2CO_3 + Cl_2 + H_2O = KCl + KHCO_3 + HClO.$$

Unterchlorigsaure Salze — Bleichsalze — bilden sich, neben Chloriden, wenn Chlor in die wässrigen Lösungen von Metalloxydhydraten eingeleitet wird, z. B.:



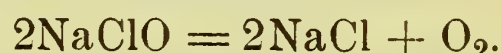
$$2NaOH + 2Cl = NaCl + NaClO + H_2O.$$

Diese Umsetzung verläuft innerhalb gewisser Grenzen unabhängig von der Temperatur und der Stärke der Lösung, so lange nicht Chlor im Ueberschusse vorhanden ist; alsdann beginnt, auch schon bei niederer Temperatur, die Bildung von Chlorat (s. u.). Beim Erhitzen der Lösungen gehen langsam zwei Zersetzungen der Hypochlorite neben einander her; einmal entsteht Chlorid und Chlorat:



$$3NaClO = 2NaCl + NaClO_3$$

das andere Mal Chlorid und Sauerstoff:



$$2NaClO = 2NaCl + O_2.$$

Vgl. hierzu Foerster u. Jorre, Journ. f. prakt. Chem. **59** (1899), 53.

Wenn Chlor über festes Calciumoxydhydrat geleitet wird, bildet sich ebenfalls unterchlorigs. Salz; vergl. unter Chlorkalk.

Schüttelt man die wässerige Lösung der unterchlorigen Säure mit Quecksilber, so entsteht ein gelb-brauner Niederschlag von Quecksilberoxychlorid $HgO.HgCl_2$, der sich in Salzsäure löst (Salze der unterchlorigen Säure bilden HgO). Dieses Verhalten dient zur Unterscheidung der unterchlorigen Säure von Chlor, das unter denselben Bedingungen das in Salzsäure unlösliche Quecksilberchlorür Hg_2Cl_2 bildet (Reaktion von Wolters).

Chlortrioxyd $Cl_2O_3 = (ClO)_2O$, das Anhydrid der chlorigen Säure (S. 147), und die freie Chlorige Säure $ClO_2H = ClO.OH$ sind nicht bekannt. Man glaubte früher, dass Chlortrioxyd durch Reduktion von Chlorsäure entstehe, wenn man Kaliumchlorat $KClO_3$ durch Salpetersäure bei Gegenwart oxydirbarer Stoffe (wie Arsenoxyd, Zucker, Weinsäure) zerlegt. Hierbei bildet sich jedoch nicht Chlortrioxyd, sondern ein Gemenge von Chlordioxyd ClO_2, Sauerstoff und Chlor.

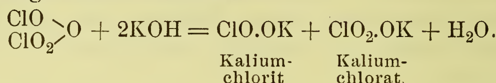
Salze der chlorigen Säure, wie Kaliumchlorit ClO_2K, entstehen neben chlorsauren Salzen durch Umsetzung der wässerigen Lösung von Chlordioxyd mit Alkalien (s. u.). Das Silbersalz ClO_2Ag und das Bleisalz $(ClO_2)_2Pb$ werden aus der wässerigen Lösung der Alkalisalze durch Silbernitrat und Bleiacetat gefällt; sie sind in kaltem Wasser sehr schwer löslich und krystallisiren aus heissem Wasser in gelbgrünen Schuppen. Sie werden schon durch Kohlensäure zerlegt; die dabei freiwerdende chlorige Säure zersetzt sich sofort.

Chlordioxyd ClO_2 oder **Chlortetroxyd** Cl_2O_4, früher Unterchlorsäure genannt, entsteht bei der Einwirkung von konz. Schwefelsäure auf Kaliumchlorat in der Kälte; die hierbei zuerst entstehende Chlorsäure zerfällt sofort in Chlordioxyd, Wasser und die beständige Ueberchlorsäure: $3ClO_3H = Cl_2O_4 + ClO_4H + H_2O$. Am leichtesten gewinnt man Chlordioxyd (gemengt mit Kohlendioxyd CO_2), wenn man ein Gemenge von Kaliumchlorat (1 Thl.) und Oxalsäure (4,5 Thl.) mit Schwefelsäure, die mit 2 Vol. Wasser verdünnt ist, übergiesst. Bei gelindem Erwärmen entweicht ein gelbgrünes Gas, das in einer Kältemischung sich zu einer rothbraunen Flüssigkeit verdichtet, die bei 9,9° siedet (unter 740 mm Druck) und bei —79° erstarrt. Aus einem Glasgefässe, bei Abwesenheit organischer Stoffe, kann das flüssige Chlordioxyd aus einem 30° warmen Wasserbade unzersetzt destillirt werden. Bei stärkerem Erwärmen finden leicht heftige Explosionen statt, so dass man ohne die nöthigen Vorsichtsmaassregeln stets vermeiden muss, Kaliumchlorat mit Schwefelsäure zu übergiessen. Das flüssige, wie auch das gasförmige Chlordioxyd explodirt sehr leicht namentlich bei Berührung mit organischen Stoffen und beim Erhitzen, nicht aber durch Sonnenlicht.

Gefahrlos lassen sich die Bildung von Chlordioxyd und seine stark oxydirende Wirkung durch folgenden Versuch zeigen. In ein spitz zulaufendes Kelchglas mit Wasser bringt man etwas Kaliumchlorat und einige Stückchen gelben Phosphors; alsdann lässt man aus einer bis zum Boden des Kelchglases eingetauchten Pipette tropfenweise Schwefelsäure zufliessen. Es wird dann gasförmiges Chlordioxyd entwickelt, das den Phosphor unter dem Wasser mit hellem Lichte verbrennt. Fügt man zu einem Gemenge von Kalium-

chlorat und Zucker konz. Schwefelsäure, so verbrennt der Zucker lebhaft.

In Wasser löst sich Chlordioxyd mit gelber Farbe; durch Alkalien wird die Lösung unter Bildung von Salzen der Chlorsäure und der chlorigen Säure entfärbt:



$$\begin{matrix} ClO \\ ClO_2 \end{matrix}\!\!>O + 2KOH = ClO.OK + ClO_2.OK + H_2O.$$

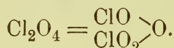
Kalium-chlorit Kalium-chlorat.

Im Sonnenlichte zersetzt sich die wässerige Lösung von Chlordioxyd in Chlorsäure, Sauerstoff und Chlor:



$$3Cl_2O_4 + 2H_2O = 4ClO_2.OH + O_2 + Cl_2.$$

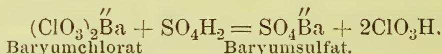
Die Gasdichte des Chlordioxyds entspricht der Molekularformel ClO_2. Es ist aber wahrscheinlich, dass bei niedrigeren Temperaturen, im flüssigen Zustand oder in wässeriger Lösung, die Moleküle die verdoppelte Formel Cl_2O_4 besitzen, und dass dann der Körper das gemischte Anhydrid der Chlorsäure und der chlorigen Säure darstellt:



$$Cl_2O_4 = \begin{matrix} ClO \\ ClO_2 \end{matrix}\!\!>O.$$

Dafür spricht nicht nur die oben angegebene Zersetzung der wässerigen Lösung durch Alkalien, sondern auch die Analogie mit dem Stickstoffdioxyd NO_2 oder Stickstofftetroxyd N_2O_4 (s. d.), für welches das Bestehen beider Arten von Molekülen erwiesen ist.

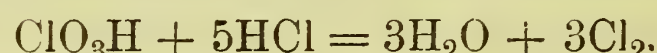
Chlorsäure ClO_3H oder ClO_2OH wird durch Zersetzen einer wässerigen Lösung von Baryumchlorat mittelst Schwefelsäure erhalten:



$$(ClO_3)_2\overset{''}{Ba} + SO_4H_2 = SO_4\overset{''}{Ba} + 2ClO_3H.$$

Baryumchlorat Baryumsulfat.

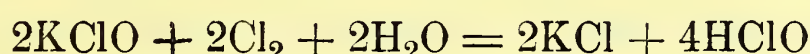
Das Barymsulfat scheidet sich als weisses, unlösliches Pulver aus und wird von der wässerigen Lösung der Chlorsäure abfiltrirt. Die wässerige Lösung kann unter der Luftpumpe bis zum spez. Gewicht 1,28 ohne Zersetzung konzentrirt werden; sie enthält dann gegen $40^0/_0$ Chlorsäure, ist ölartig und zersetzt sich beim Erwärmen auf 40^0 in Chlor, Sauerstoff und Ueberchlorsäure ClO_4H. Die konzentrirte Lösung der Chlorsäure wirkt stark oxydirend; Schwefel, Phosphor, Alkohol, Papier entzünden sich in ihr. Mit Salzsäure zersetzen sich die Chlorsäure und ihre Salze unter Chlorentwicklung:



$$ClO_3H + 5HCl = 3H_2O + 3Cl_2.$$

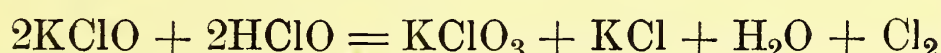
Salze der Chlorsäure, Chlorate entstehen langsam beim Erhitzen wässriger Lösungen unterchlorigsaurer Salze, die aber hierbei zum Theil auch in Sauerstoff und Chlorid zerfallen (s. o.). Zur Darstellung von Chloraten ist es nothwendig, die Hypochloritlösung schwach mit Chlor zu übersättigen; alsdann erfolgt die Chloratbil-

dung schon in der Kälte, schneller allerdings, wenn bis gegen 100° erwärmt wird. Dies lässt sich in folgender Weise erklären. Das überschüssige Chlor setzt aus dem Hypochlorit unterchlorige Säure in Freiheit:



$$2KClO + 2Cl_2 + 2H_2O = 2KCl + 4HClO$$

die sich ihrerseits sehr schnell und vollständig mit Hypochlorit zu Chlorat umwandelt, wobei wiederum Chlor oder vielleicht Salzsäure frei wird:



$$2KClO + 2HClO = KClO_3 + KCl + H_2O + Cl_2$$

oder $$KClO + 2HClO = KClO_3 + 2HCl;$$

durch das freiwerdende Chlor oder die Salzsäure wird von Neuem unterchlorige Säure frei gemacht u. s. f. Das früher Angegebene, dass Chlor in kalten Laugen unterchlorigsaures, in heissen chlorsaures Salz erzeuge, entspricht dem Thatsächlichen nicht; die Chloratbildung vollzieht sich schnell und vollständig nur bei einem Ueberschusse von Chlor. Vergl. Foerster u. Jorre a. a. O. — Die Bildung von Chloraten durch Elektrolyse von Chloriden soll bei Kaliumchlorat besprochen werden.

Ueberchlorsäure ClO_4H oder $ClO_3.OH$ ist unter allen Sauerstoffverbindungen des Chlors die beständigste. Ihr Natriumsalz findet sich im Chilesalpeter. Sie bildet sich, wie angegeben, durch Zersetzung der Chlorsäure; noch leichter aus deren Salzen. Wird Kaliumchlorat geschmolzen und allmählich so stark erhitzt, dass sich Sauerstoff entwickelt, so entsteht Kaliumperchlorat:



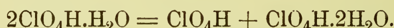
$$2ClO_3K = ClO_4K + KCl + O_2.$$

In dem Maasse, wie diese Zersetzung sich vollzieht, wird die geschmolzene Masse dickflüssig und endlich wieder fest. Da das überchlorsaure Kalium in Wasser nur schwer löslich ist, lässt es sich sehr leicht von dem zugleich entstandenen Chlorkalium trennen.

Eine noch etwas Chlornatrium enthaltende, aber für analytische Zwecke brauchbare Lösung von Ueberchlorsäure erhält man, indem man das käufliche Natriumchlorat durch Erhitzen in Perchlorat und Chlorid verwandelt. Das gepulverte Gemisch übergiesst man mit möglichst starker Salzsäure, von der fast nur Perchlorsäure aufgelöst wird: $NaClO_4 + HCl = NaCl + HClO_4$. Die filtrirte Lösung dampft man ein, bis schwere weisse Dämpfe von Ueberchlorsäure zu entweichen beginnen; durch Destillation bei sehr stark vermindertem Druck lässt sich daraus das Dihydrat gewinnen. [Zeitschrift f. anorg. Chem. **9** (1895), 342; **13** (1897) 166].

Nach Roscoe erhält man ein Monohydrat der Ueberchlorsäure, indem man überchlorsaures Kalium mit der 4fachen Menge konz. Schwefelsäure so lange destillirt, bis die übergehenden Tropfen nicht mehr erstarren. Die Krystalle des Monohydrats erwärmt man dann in einer kleinen Retorte auf 110°, bis im Retortenhalse Kry-

stalle sich ansetzen. Vor diesem Zeitpunkte destillirt *wasserfreie Ueberchlorsäure* über. Diese besteht aus einer farblosen, leicht beweglichen stark aetzend wirkenden Flüssigkeit, die an der Luft raucht und bei 15⁰ das spez. Gewicht 1,78 besitzt. Sie zersetzt sich beim Erwärmen und beim Aufbewahren selbst im Dunkeln nach einiger Zeit unter heftiger Explosion. In Berührung mit Phosphor, mit Papier, Kohle und anderen organischen Stoffen explodirt sie unter Feuererscheinung ausserordentlich heftig. Auf der Haut erzeugt sie schmerzhafte Wunden. Die Ueberchlorsäure zieht begierig Wasser an; mit 1 Molekül davon verbindet sie sich zu dem in Nadeln krystallisirenden Monohydrat $ClO_4H + H_2O$, das bei 50^0 schmilzt und bei 110^0 in die wasserfreie Säure und das Dihydrat $ClO_4H + 2H_2O$ zerfällt:



$$2ClO_4H.H_2O = ClO_4H + ClO_4H.2H_2O.$$

Das Dihydrat erhält man auch beim Eindampfen wässeriger Lösungen von Chlorsäure oder Ueberchlorsäure; es ist eine farblose, ölige Flüssigkeit von vergleichsweise grosser Beständigkeit; es siedet bei 203^0 unzersetzt; sein spez. Gewicht ist 1,82.

Ueberchlorsäure entsteht auch bei der Elektrolyse wässriger Lösungen anorganischer Chlorverbindungen am positiven Pole durch den dort sich entwickelnden Sauerstoff.

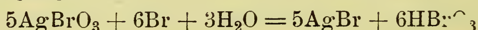
B r o m bildet folgende Verbindungen mit Sauerstoff und Wasserstoff:

$BrOH$ Unterbromige Säure
BrO_3H Bromsäure
BrO_4H Ueberbromsäure.

Die den Säuren entsprechenden Anhydride sind nicht bekannt. Die Säuren gleichen den entsprechenden Säuren des Chlors.

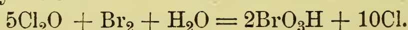
Unterbromige Säure $BrOH$ entsteht, entsprechend der unterchlorigen Säure, durch Einwirkung von Bromwasser auf Quecksilberoxyd; die wässerige Lösung kann unter vermindertem Druck unzersetzt destillirt werden und besitzt ganz ähnliche Eigenschaften wie die der unterchlorigen Säure.

Bromsäure BrO_3H. Salze der Bromsäure entstehen ähnlich wie die der Chlorsäure; aus dem Baryumsalze kann mittelst Schwefelsäure eine wässerige Lösung von Bromsäure gewonnen werden. Zweckmässiger stellt man die freie Säure aus wässerigem Brom und bromsaurem Silber



$$5AgBrO_3 + 6Br + 3H_2O = 5AgBr + 6HBrO_3$$

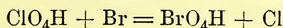
oder durch Oxydation von Brom mittelst unterchloriger Säure dar:



$$5Cl_2O + Br_2 + H_2O = 2BrO_3H + 10Cl.$$

Die wässerige Lösung kann im Vakuum bis zu einem Gehalt von 50,6% BrO_3H konzentrirt werden; ihre Zusammensetzung entspricht dann nahezu der Formel $BrO_3H + 7H_2O$. Beim Erhitzen zerfällt sie in Brom, Sauerstoff und Wasser. Die bromsauren Alkalien zerfallen beim Erhitzen in Sauerstoff und das Bromid, ohne dass ein Perbromat entsteht.

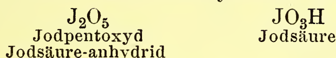
Ueberbromsäure BrO_4H soll durch Einwirkung von Bromdampf auf Ueberchlorsäure entstehen:



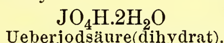
$$ClO_4H + Br = BrO_4H + Cl$$

und dieser sehr ähnlich sein.

Vom Jod kennen wir ein Oxyd und zwei Sauerstoffsäuren:



J_2O_5	JO_3H
Jodpentoxyd Jodsäure-anhydrid	Jodsäure



$JO_4H.2H_2O$
Ueberjodsäure(dihydrat).

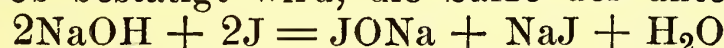
Jodsäure JO_3H. Das Kalium- und Natriumsalz dieser Säure finden sich im Chilesalpeter und sind gegenwärtig die ergiebigste Quelle zur Darstellung von Jod — vergl. S. 48. Jodate entstehen, ähnlich wie Chlorate und Bromate, durch Auflösen von Jod in heisser Natron- oder Kalilauge:



$$6KOH + 3J_2 = 5KJ + JO_3K + 3H_2O.$$

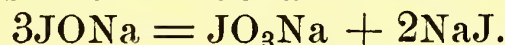
Auf Zusatz von Baryumchlorid zur Lösung scheidet sich schwerlösliches Baryumjodat ab, das mit Schwefelsäure zu unlöslichem Baryumsulfat und freier Jodsäure umgesetzt wird.

Durch Einwirkung von Jod auf kalte verdünnte Kali- oder Natronlauge entstehen, wie bereits Schönbein vermuthete und was durch Versuche von Lonnes bestätigt wird, die Salze der unterjodigen Säure:



$$2NaOH + 2J = JONa + NaJ + H_2O$$

doch gehen diese sehr schnell in Jodate über:

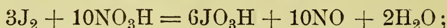


$$3JONa = JO_3Na + 2NaJ.$$

Die Einwirkung von Jod auf die basischen Oxyde verläuft hiernach ganz entsprechend der von Chlor und Brom, nur tritt beim Jod die zweite Phase der Reaktion, die Bildung von Jodat, schon bei gewöhnlicher Temperatur sehr schnell ein. Nach Versuchen von Binz und auch von Lonnes kann überdies freies Jod bei Gegenwart von Jodkalium längere Zeit ungebunden in alkalischen Laugen gelöst bleiben.

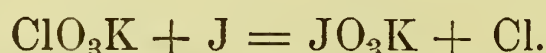
Organische Abkömmlinge der noch nicht dargestellten Verbindung $H-\overset{III}{J}=O$ sind von Willgerodt und von V. Meyer dargestellt worden, von dem zuletzt Genannten auch organische, stark basische Verbindungen, die sich von dem gleichfalls unbekannten *Jodoniumhydroxyd* $H_2=\overset{III}{J}-OH$ ableiten. Der chemische Bau dieser Verbindungen lässt sich bei Annahme eines stets einwerthigen Jods nicht erklären [vergl. Berl. Ber. **27** (1894), 426, 1592 und den organ. Theil dieses Lehrbuches].

Jodsäure kann durch Oxydation von Jod mit starker Salpetersäure oder mit Chlor erhalten werden:



$$3J_2 + 10NO_3H = 6JO_3H + 10NO + 2H_2O;$$

jodsaure Salze entstehen auch, wenn die Chlorate oder Bromate von Kalium oder Natrium in wässeriger Lösung mit Jod erhitzt werden, wobei Chlor oder Brom durch Jod verdrängt wird:



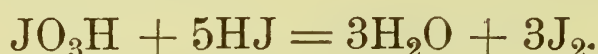
$$ClO_3K + J = JO_3K + Cl.$$

Jodsäure krystallisirt beim Verdunsten ihrer wässerigen Lösung in farblosen rhombischen Prismen vom spez. Gewicht 4,63. Bei 170^0 zerfällt sie in Wasser und Jodsäureanhydrid:



$$2JO_3H = J_2O_5 + H_2O.$$

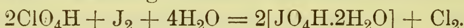
Durch Salzsäure wird sie ähnlich wie die Chlorsäure zersetzt: $2JO_3H + 10HCl = J_2 + 5Cl_2 + 6H_2O$. Durch Reduktionsmittel (wie Schwefelwasserstoff H_2S, schweflige Säure SO_2, Jodwasserstoff HJ) wird sie zu Jod reduzirt:



$$JO_3H + 5HJ = 3H_2O + 3J_2.$$

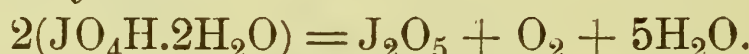
Jodsäureanhydrid J_2O_5 stellt ein weisses, krystallinisches Pulver dar, das sich in Wasser zu Jodsäure löst. Bei 300^0 zerfällt es in Jod und Sauerstoff. Es lässt sich auch aus Ozon und Jod direkt erhalten.

Ueberjodsäure. Die normale Säure JO_4H ist nicht bekannt, sondern nur ihr Hydrat $JO_4H.2H_2O$. Es entsteht bei der Einwirkung von Jod auf wässerige Ueberchlorsäure:



$$2ClO_4H + J_2 + 4H_2O = 2[JO_4H.2H_2O] + Cl_2.$$

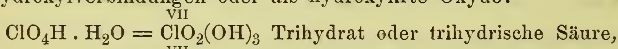
Beim Verdunsten der wässerigen Lösung krystallisirt es in farblosen Prismen, die an der Luft zerfliessen und bei 130^0 schmelzen. Bei ungefähr 140^0 zerfällt die Ueberjodsäure in Wasser, Sauerstoff und Jodsäureanhydrid:



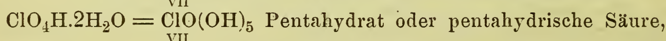
$$2(JO_4H.2H_2O) = J_2O_5 + O_2 + 5H_2O.$$

Perjodate entstehen, wenn in heisse alkalische Lösungen von Jodiden oder Jodaten Chlor eingeleitet wird; ein Natriumperjodat findet sich im Chilesalpeter.

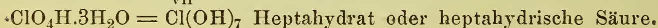
Die Hydrate der Ueberjodsäure und Ueberchlorsäure, wie auch die vieler anderer Säuren (siehe Schwefelsäure und Salpetersäure), wurden früher als Molekularverbindungen (S. 194) aufgefasst; jetzt leitet man sie gewöhnlich von dem mehrwerthigen Halogen ab und betrachtet sie als Hydroxylverbindungen oder als hydroxylirte Oxyde:



$ClO_4H . H_2O = \overset{VII}{Cl}O_2(OH)_3$ Trihydrat oder trihydrische Säure,

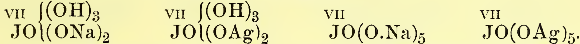


$ClO_4H.2H_2O = \overset{VII}{Cl}O(OH)_5$ Pentahydrat oder pentahydrische Säure,



$ClO_4H.3H_2O = \overset{VII}{Cl}(OH)_7$ Heptahydrat oder heptahydrische Säure.

Die Grenzhydrate $Cl(OH)_7$ und $J(OH)_7$, worin alle 7 Affinitäten der Halogenatome an Hydroxylgruppen gebunden sind, sind nicht bekannt, bestehen aber wahrscheinlich in wässeriger Lösung. Indem je 1 Molekül davon Wasser abgiebt, wodurch 1 Atom Sauerstoff völlig an das Halogen gebunden wird, entsteht das niedrigere Hydrat — und so fort bis zum Monohydrat. Gleich wie im Monohydrat, ist die Ueberchlorsäure auch in den Polyhydraten einbasisch, indem nur ein Wasserstoffatom durch Metalle ersetzt wird: $ClO_6H_5 + KHO = ClO_4K + 3H_2O$. Dagegen wirkt die Ueberjodsäure $JO_3.OH$ nicht nur einbasisch, sondern als Pentahydrat $JO(OH)_5 = JO_4H.2H_2O$ wie eine fünfbasische Säure:



Auch giebt es Salze, die sich von vervielfachten Ueberjodsäuren, wie



ableiten (vgl. Dischwefelsäure, Dichromsäure, Pyrophosphorsäure u. a.). Das Bestehen solcher Salze spricht deutlich dafür, dass die Hydrate der Säuren als Hydroxylverbindungen aufgefasst werden müssen, und dass Jod und die Halogene in ihren höchsten Verbindungsformen in der That 7-werthig sind.

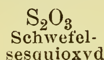
Die Sauerstoffverbindungen der Halogene verhalten sich in einigen Beziehungen entgegengesetzt wie die Halogenwasserstoffe. Während die Affinität der Halogene zum Wasserstoff mit steigendem Atomgewicht vom Fluor zum Jod stufenweise abnimmt (Seite 62), nimmt ihre Affinität zum Sauerstoff ebenso zu (vergl. unten). Fluor vermag sich mit Sauerstoff nicht zu verbinden; die Sauerstoffverbindungen des Chlors und Broms sind wenig beständig und im freien Zustande meist nicht bekannt; die Sauerstoffverbindungen des Jods dagegen sind sehr beständig. Hiermit steht in Zusammenhang, dass Chlor und Brom aus ihren sauerstoffreicheren Verbindungen durch Jod ausgeschieden werden, während bei den Wasserstoff- und Metallverbindungen der Halogene Jod durch Brom, und beide durch Chlor verdrängt werden.

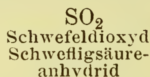
Ferner zeigen die Sauerstoffverbindungen die Eigenthümlichkeit, dass ihre Beständigkeit mit steigendem Sauerstoffgehalte zunimmt. Die niedrigsten Säuren ClOH, BrOH sind auch in ihren Salzen sehr unbeständig; sie sind nur schwache Säuren und werden selbst durch Kohlensäure aus ihren Salzen ausgeschieden. Am stärksten und beständigsten sind die sauerstoffreichsten Säuren ClO_4H, BrO_3H, JO_4H, worin die Halogene mit höherer Valenz wirken. Ebenso sind auch in der Schwefel- und Stickstoffgruppe die der höchsten Werthigkeit dieser Elemente entsprechenden Sauerstoffverbindungen die beständigsten (vgl. S. 192).

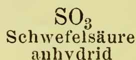
---

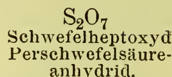
2. Sauerstoffverbindungen der Elemente der Schwefelgruppe.

Die Elemente Schwefel, Selen und Tellur verbinden sich mit Sauerstoff in mehreren Verhältnissen. Vom Schwefel sind bis jetzt die nachstehenden Verbindungen bekannt:

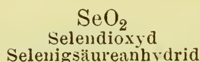

S_2O_3
Schwefel-sesquioxyd


SO_2
Schwefeldioxyd
Schwefligsäure-anhydrid


SO_3
Schwefelsäure anhydrid


S_2O_7
Schwefelheptoxyd
Perschwefelsäure-anhydrid.

Vom Selen und Tellur kennen wir nur die Sauerstoffverbindungen, die dem Schwefeldioxyd und dem Schwefelsäureanhydrid entsprechen:


SeO_2
Selendioxyd
Selenigsäureanhydrid


SeO_3
Selensäureanhydrid


TeO_2
Tellurigsäureanhydrid


TeO_3
Tellursäureanhydrid.

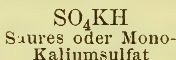
Mit Ausnahme von Schwefelsesquioxyd vereinigen sich all' diese Oxyde mit je einem Molekül Wasser; aus jedem derselben entsteht auf diese Weise eine *zweibasische* Säure (s. S. 197), als deren *Anhydrid* das betreffende Oxyd aufzufassen ist. Bei dem Schwefel sind diese Säuren:

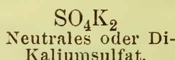

SO_3H_2
Schweflige Säure


SO_4H_2
Schwefelsäure


$S_2O_8H_2$
Ueberschwefelsäure.

Wird darin ein Wasserstoffatom durch Metall ersetzt, so entstehen die sog. *sauren* oder *primären* Salze, während durch Ersatz beider Wasserstoffatome sich die *neutralen* oder *sekundären* Salze bilden:


SO_4KH
Saures oder Mono-Kaliumsulfat


SO_4K_2
Neutrales oder Di-Kaliumsulfat.

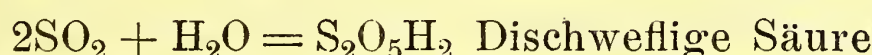
---

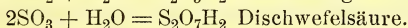
1. Sauerstoffverbindungen des Schwefels.

Der Schwefel vereinigt sich mit Sauerstoff in 4 Verhältnissen; ausserdem sind neun Verbindungen bekannt, die neben Schwefel und Sauerstoff auch noch Wasserstoff enthalten und zweibasische Säuren sind. Wirklich darstellbar ist von ihnen einzig die Schwefelsäure; die anderen sind nur in Form von Salzen oder in wässriger Lösung beständig. In der folgenden Tabelle sind die Anhydride den Säuren, in die sie unter Aufnahme von Wasser übergehen, gegenüber gestellt.

Oxyde bezw. Anhydride			Säuren	
			Thioschwefelsäure	$S_2O_3H_2$
			Hydroschweflige Säure	SO_2H_2
Schwefelsesquioxyd	S_2O_3		—	
Schwefeldioxyd	SO_2		Schweflige Säure	SO_3H_2
Schwefeltrioxyd	SO_3		Schwefelsäure	SO_4H_2
Schwefelheptoxyd	S_2O_7		Ueberschwefelsäure	$S_2O_8H_2$
		Polythionsäuren	Dithionsäure (Unterschwefelsäure)	$S_2O_6H_2$
			Trithionsäure	$S_3O_6H_2$
			Tetrathionsäure	$S_4O_6H_2$
			Pentathionsäure	$S_5O_6H_2$

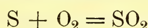
Vom Schwefeldioxyd und vom Schwefeltrioxyd leitet sich ausserdem noch je eine sog. Anhydrosäure, Disäure oder Pyrosäure ab:


$$2SO_2 + H_2O = S_2O_5H_2 \text{ Dischweflige Säure}$$


$$2SO_3 + H_2O = S_2O_7H_2 \text{ Dischwefelsäure.}$$

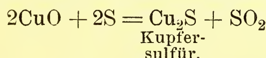
Nur die Letzte ist in freiem Zustande bekannt.

Schwefeldioxyd SO_2 oder Schwefligsäureanhydrid entsteht beim Verbrennen von Schwefel:


$$S + O_2 = SO_2$$

und beim Rösten von Schwefelmetallen an der Luft. Hierbei bilden sich stets geringe Mengen von Schwefeltrioxyd SO_3.

Auch durch Erhitzen von Schwefel mit den Oxyden von Kupfer, Mangan und Blei lässt sich Schwefeldioxyd erhalten:

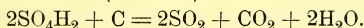

$$2CuO + 2S = \underset{\text{Kupfersulfür.}}{Cu_2S} + SO_2$$

Im Laboratorium gewinnt man Schwefeldioxyd gewöhnlich durch Erhitzen von konz. Schwefelsäure (1 Th.) mit Kupfer ($^1/_3$ Th.):


$$2SO_4H_2 + Cu = \underset{\text{Kupfersulfat.}}{CuSO_4} + SO_2 + 2H_2O$$

Hierbei scheidet sich gewöhnlich, in Folge einer weiter gehenden Reduktion, eine geringe Menge schwarzen Kupfersulfürs aus: $5Cu + 4SO_4H_2 = Cu_2S + 3CuSO_4 + 4H_2O$.

In ähnlicher Weise wird die Schwefelsäure auch durch Erhitzen mit Kohle zersetzt (reduzirt):

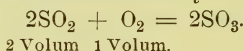

$$2SO_4H_2 + C = 2SO_2 + CO_2 + 2H_2O.$$

Man erhält alsdann ein Gemenge von Schwefeldioxyd- und Kohlendioxydgas, welches schwer zu trennen ist. Man wendet daher diese Methode nur an, wenn es sich darum handelt, eine wässerige Lösung von schwefliger Säure zu bereiten. Leichter gewinnt man Schwefeldioxyd durch Einwirkung von gew. englischer Schwefel-

säure auf Calciumsulfit SO_3Ca; wenn man dieses mit gebranntem Gyps (1/3 Th.) und etwas Wasser zu Würfeln formt, kann man die Entwicklung des Schwefeldioxydes (ähnlich wie die des Sauerstoffs — s. S. 83) im Kipp'schen Apparat ausführen. Da Schwefeldioxyd in Wasser löslich ist, so muss man es über Quecksilber auffangen.

Schwefeldioxyd ist ein farbloses Gas von erstickendem Geruch. 1 Liter davon wiegt unter Normalbedingungen 2,8615 Gramm. Sein spez. Gewicht beträgt 2,21 (Luft = 1) oder 64,06 ($O_2 = 32$) entsprechend der Molekularformel SO_2. Es verdichtet sich bei —15°, oder unter dem Druck von etwa 3 Atmosphären bei gewöhnlicher Temperatur, zu einer farblosen Flüssigkeit vom spezifischen Gewicht 1,43 bei 0°, die bei —76° krystallinisch erstarrt und bei —8° siedet. Kritische Temperatur 157°; kritischer Druck 79 Atmosphären. Beim Verdunsten bindet das flüssige Schwefeldioxyd viel Wärme; es wird, da es leicht zugänglich ist, in Kältemaschinen benutzt (S. 142); giesst man es auf Quecksilber, das sich in einem Thontiegel befindet, und beschleunigt seine Verdunstung durch Aufblasen von Luft, so erstarrt das Quecksilber. Wasser löst bei gewöhnlicher Temperatur unter Wärmeentwicklung gegen 50 Volume Schwefeldioxydgas, das beim Erwärmen wieder völlig ausgetrieben wird; die Lösung zeigt die chemischen Eigenschaften des freien Gases.

Schwefeldioxyd besitzt ziemlich grosse Verwandtschaft zum Sauerstoff. Im trockenen Zustande vereinigen sich beide Gase, wenn man ihr Gemenge über schwach erhitzten Platinschwamm*) leitet; hierbei bildet sich Schwefeltrioxyd:



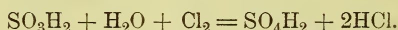
$$\underset{\text{2 Volum}}{2SO_2} + \underset{\text{1 Volum.}}{O_2} = 2SO_3.$$

Hierauf beruht das technisch wichtige Winkler'sche Verfahren zur Darstellung von Schwefelsäureanhydrid (s. S. 221). In wässeriger Lösung nimmt das Dioxyd aus der Luft allmählich Sauerstoff unter Bildung von Schwefelsäure auf:



$$SO_2 + H_2O + O = SO_4H_2.$$

Schneller geschieht die Oxydation des wässerigen Schwefeldioxyds zu Schwefelsäure durch die Einwirkung der Halogene Chlor, Brom oder Jod:



$$SO_3H_2 + H_2O + Cl_2 = SO_4H_2 + 2HCl.$$

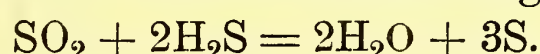
Durch die Affinität des Halogens zum Wasserstoff und der

*) An Stelle von Platinschwamm kann man auch platinirten Asbest anwenden; man gewinnt ihn durch Trocknen und Glühen von Asbest, der zuerst in Platinchlorid- und hierauf in Salmiak-Lösung getaucht worden ist.

schwefligen Säure zum Sauerstoff wird hier die Zersetzung eines Moleküls Wassers bewirkt. Jodlösung wird in Folge dessen entfärbt, wenn man sie mit einer Lösung von schwefliger Säure vermischt.

Schwefligsäureanhydrid, und ebenso seine Lösung (die schweflige Säure), entzieht vielen sauerstoffreichen Verbindungen Sauerstoff: sie wirkt stark reduzirend; hierbei wird die schweflige Säure zu Schwefelsäure oxydirt. So wird Chromsäure zu Chromoxyd reduzirt; die rothe Lösung übermangansaurer Salze wird unter Bildung von Manganoxydulsalzen entfärbt. Auch viele organische Farbstoffe, wie die der Blumen, werden durch schweflige Säure entfärbt*). Hierauf beruht die Anwendung von schwefliger Säure zum Bleichen von Wolle und Seide, welche durch die gewöhnliche Chlorbleiche (S. 46) stark angegriffen werden.

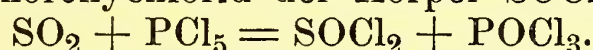
Andererseits wieder kann Schwefeldioxyd durch stärkere Reduktionsmittel selbst reduzirt werden; es wirkt ihnen gegenüber wie ein Oxydationsmittel. So wird aus ihm durch Schwefelwasserstoff bei Gegenwart von Wasser Schwefel abgeschieden:



$$SO_2 + 2H_2S = 2H_2O + 3S.$$

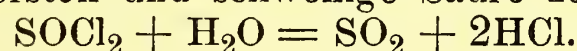
Sind beide Gase durch andere neutrale Gase stark verdünnt oder völlig trocken, so ist die Einwirkung eine sehr langsame. Vergl. hydroschweflige- und Pentathionsäure.

Ein Gemenge gleich grosser Volume schwefliger Säure und Chlor vereinigt sich im direkten Sonnenlichte zu **Sulfurylchlorid** SO_2Cl_2 (S. 224). Lässt man Schwefeldioxyd auf erwärmtes Phosphorchlorid einwirken, so entsteht neben Phosphoroxychlorid der Körper $SOCl_2$:



$$SO_2 + PCl_5 = SOCl_2 + POCl_3.$$

Das **Chlorthionyl** oder **Thionylchlorid** $SOCl_2$ kann als Chlorid der schwefligen Säure aufgefasst werden (s. S. 212), oder als Schwefeldioxyd, worin 1 Atom Sauerstoff durch 2 Atome Chlor ersetzt ist. Thionylchlorid lässt sich auch durch Einwirkung von Zweifach-Chlorschwefel auf Schwefelsäureanhydrid darstellen: $SO_3 + SCl_2 = SOCl_2 + SO_2$ [vergl. Michaelis, Ann. Chem. **274** (1894) 184]. Es ist eine farblose Flüssigkeit von scharfem Geruch, die bei 78° siedet. Spez. Gew. 1,67. Durch Wasser wird es in Chlorwasserstoff und schweflige Säure zersetzt:

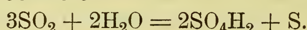


$$SOCl_2 + H_2O = SO_2 + 2HCl.$$

Schweflige Säure SO_3H_2 ist in freiem Zustande nicht bekannt, aber wahrscheinlich in der wässerigen Lösung des Schwefeldioxyds

*) Die schweflige Säure vereinigt sich mit den Farbstoffen der Blumen zu farblosen Verbindungen; durch verd. Schwefelsäure oder durch Erwärmen werden diese Verbindungen gelöst, d. h. die ursprünglichen Farben wieder hergestellt.

enthalten. Kühlt man die konzentrirte Lösung auf 0° ab, so scheiden sich krystallinische Massen einer Verbindung von H_2SO_3 mit wahrscheinlich $6H_2O$ aus (Geuther). Die wässerige Lösung zersetzt sich mit der Zeit, namentlich im Sonnenlicht, unter Bildung von Schwefelsäure und Schwefel:



$$3SO_2 + 2H_2O = 2SO_4H_2 + S.$$

Die schweflige Säure giebt zwei Reihen von Salzen: die primären (SO_3KH) und die sekundären (SO_3K_2) Sulfite; sie ist demnach zweibasisch. Die schwefligsauren Salze, ausgenommen die der Alkalien, sind in Wasser schwer oder nicht löslich [über Zusammensetzung der Sulfite vergl. Seubert und Elten, Zeitschr. f. anorg. Chem. 4 (1893), 44]. Wird die schweflige Säure aus ihren Salzen durch stärkere Säuren ausgeschieden, so zerfällt sie in ihr Anhydrid und Wasser:



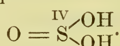
$$SO_3Na_2 + 2HCl = SO_2 + H_2O + 2NaCl.$$

Ueber den chemischen Bau der schwefligen Säure und ihrer Abkömmlinge lässt sich bis jetzt nur das Folgende angeben. Ihrem Anhydrid und Chlorid kommen die Formeln



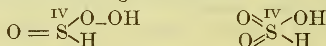
$$O = \overset{IV}{S} = O \quad \text{und} \quad O = \overset{IV}{S}\begin{smallmatrix}\diagup Cl \\ \diagdown Cl\end{smallmatrix}$$

zu. Durch Wasseraufnahme bez. durch Zersetzung mit Wasser entsteht daraus das Hydrat der Formel



$$O = \overset{IV}{S}\begin{smallmatrix}\diagup OH \\ \diagdown OH\end{smallmatrix}.$$

Diese Formel drückt aus, dass der Wasserstoff oder die ihn ersetzenden Metalle nicht unmittelbar, sondern durch Vermittlung von Sauerstoff an Schwefel gebunden sind. Wir kennen organische Verbindungen, sog. Ester der schwefligen Säure, die sich zweifellos von dieser symmetrischen Formel herleiten. Die anorganischen Salze der schwefligen Säure enthalten dagegen sehr wahrscheinlich ein unmittelbar an Schwefel gebundenes Metallatom. Der ihnen zu Grunde liegenden Säure muss daher eine der Formeln

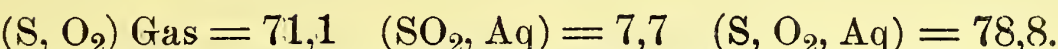


$$O = \overset{IV}{S}\begin{smallmatrix}\diagup O-OH \\ \diagdown H\end{smallmatrix} \qquad \begin{smallmatrix}O \diagdown \\ O \diagup\end{smallmatrix}\overset{IV}{S}\begin{smallmatrix}\diagup OH \\ \diagdown H\end{smallmatrix}$$

zugeschrieben werden, je nachdem man den Schwefel darin 4- oder 6-werthig annimmt. Organische Abkömmlinge auch dieser unsymmetrischen Säure sind bekannt. Aus alledem ergiebt sich, dass wir vom Anhydrid SO_2 auf einfachen Wegen zu Verbindungen gelangen, die sich bald vom symmetrisch, bald vom unsymmetrisch gebauten Hydrate SO_3H_2 ableiten. Vergl. bei Natriumsulfit und Richter-Anschütz, Organ. Chem. 8. Aufl., I, 153.

Thermochemisches Verhalten. Schwefeldioxyd ist eine stark exothermische Verbindung; bei seiner Bildung aus rhombischem Schwefel und Sauerstoff werden 71,1 Kalorien frei. Bei der Lösung des Schwefeldioxydes in viel Wasser werden weitere 7,7 Kalorien entwickelt, so dass die Bildungswärme der hypothetischen schwefligen Säure in verdünnter

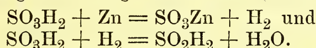
wässeriger Lösung (aus Schwefel, Sauerstoff und Wasser) 78,8 Kalorien beträgt:



$$(S, O_2)\,\text{Gas} = 71{,}1 \quad (SO_2, Aq) = 7{,}7 \quad (S, O_2, Aq) = 78{,}8.$$

Diesen thermischen Daten entsprechend ist Schwefeldioxyd eine sehr beständige Verbindung; nur bei sehr hohen Temperaturen erleidet es eine theilweise Zersetzung in Schwefel und Sauerstoff. Ueber sein Verhalten zu Sauerstoff siehe Seite 214.

Hydroschweflige Säure SO_2H_2 oder $S_2O_4H_2$. Zink, Eisen und einige andere Metalle lösen sich in wässriger schwefliger Säure ohne Entwicklung von Wasserstoff zu gelb gefärbten Flüssigkeiten auf. Schönbein beobachtete 1852, dass derartige Lösungen sich durch sehr starkes Bleichvermögen Indigo gegenüber auszeichnen und nahm in ihnen eine eigenthümliche Säure des Schwefels an, deren Zusammensetzung aber erst 1869 durch Schützenberger ermittelt wurde. Hydroschweflige Säure entsteht auf die angegebene Weise durch Einwirkung von naszirendem Wasserstoff auf wässrige schweflige Säure oder deren Salze; z. B.:



$$SO_3H_2 + Zn = SO_3Zn + H_2 \text{ und}$$
$$SO_3H_2 + H_2 = SO_2H_2 + H_2O.$$

Die orangegelbe wässrige Lösung der hydroschwefligen Säure wirkt stark reduzirend und bleichend und zersetzt sich sehr schnell unter Abscheidung von Schwefel und Bildung von schwefliger Säure.

Beständiger als die freie Säure sind ihre Salze. Das Natriumsalz wird durch Einwirkung von Zinkspähnen auf die konzentrirte Lösung von primärem Natriumsulfit erhalten. Es wird in der Färberei und Kattundruckerei zum Bleichen von Indigo benutzt. Seine Zusammensetzung ist noch nicht sicher ermittelt; sie entspricht entweder der Formel SO_2HNa oder $S_2O_4Na_2$. In wässriger Lösung gehen diese Salze durch Aufnahme von Sauerstoff aus der Luft in Sulfite über.

Schwefelsesquioxyd S_2O_3 scheidet sich beim Auflösen von Schwefelblumen in flüssigem, frisch dargestellten Schwefelsäureanhydrid in blauen Tröpfchen aus, die zu einer malachit-ähnlichen Masse erstarren. Es zersetzt sich allmählich bei gewöhnlicher Temperatur, rascher beim Erwärmen, in schweflige Säure und Schwefel. Durch Wasser wird es sehr heftig unter Bildung von Schwefel, schwefliger Säure, Schwefelsäure und Polythionsäuren zerlegt. In rauchender Schwefelsäure löst es sich mit blauer Farbe.

Schwefeltrioxyd SO_3 oder Schwefelsäureanhydrid entsteht, wie Seite 210 angegeben, durch Vereinigung von Schwefeldioxyd mit Sauerstoff unter Einwirkung von erhitztem Platinschwamm. In der Technik verwendet man platinirte Kugeln aus weissem Thon. Es bildet sich auch, wenn schweflige Säure mit Luft über glühendes Eisenoxyd, Chromoxyd oder Manganoxyd geleitet wird. Diese Oxyde wirken hierbei, ähnlich wie Platinschwamm, platinirter Asbest oder Thon, nur als Kontaktsubstanzen. Auch durch Erhitzen von Natrium- oder Kaliumpyrosulfat (s. S. 223) und

von wasserfreien Sulfaten, z. B. von schwefelsaurem Eisenoxyd, kann Schwefeltrioxyd gewonnen werden: $Fe_2(SO_4)_3 = Fe_2O_3 + 3SO_3$. Man erhält es am bequemsten durch Erhitzen von rauchender (Nordhäuser) Schwefelsäure (Seite 222); die entweichenden weissen Dämpfe werden in einer gekühlten Vorlage aufgefangen. Durch wiederholtes Destilliren, durch Schmelzen bei mässiger Wärme (20—30°) und Abgiessen vom festgebliebenen Theile kann es gereinigt werden. Alsdann krystallisirt es in langen, breiten, durchsichtigen Nadeln, die bei 14,8° zu einer leicht beweglichen Flüssigkeit schmelzen. Bei 16° besitzt das Trioxyd das spez. Gewicht 1,940; bei 46° destillirt es. Die Dampfdichte entspricht der Molekularformel SO_3. Das völlig reine Anhydrid verändert sich beim Aufbewahren nicht; enthält es dagegen, durch Anziehen von Wasser, geringe Mengen von Schwefelsäure, so verwandelt es sich bald in eine asbestähnlich aussehende Masse, die erst bei ung. 50° schmilzt; sie wurde früher als eine besondere Art des Schwefelsäureanhydrids betrachtet. Durch Destillation lässt sich daraus leicht das reine Anhydrid abscheiden. [R. Weber; vergl. auch Rebs, Ann. Chem. (1888) **246**, 379].

Schwefeltrioxyd raucht stark an der Luft und zieht sehr begierig Wasserdämpfe an. In Wasser löst es sich mit starkem Zischen zu Schwefelsäure ($SO_3 + H_2O = SO_4H_2$). Beim Durchleiten der Dämpfe durch eine glühende Röhre zersetzt es sich in schweflige Säure und Sauerstoff.

Thermochemisches Verhalten. Bei der Vereinigung von Schwefeldioxyd mit Sauerstoff zu flüssigem Schwefeltrioxyd werden 32,1 Kal. entwickelt, so dass die Bildungswärme desselben aus den Elementen 103,2 Kal. beträgt:

$$(SO_2,O)\ \text{flüssig} = 32,1 \qquad (S,O_3)\ \text{flüssig} = 103,2,$$

da die Bildungswärme des Schwefeldioxyds = 71,1 Kal. (S. 213). Wieder ein Fall, der dem Berthelot'schen Grundsatze von der grössten Wärmeentwicklung widerspricht. Nach diesem Satze müsste sich beim Verbrennen von Schwefel an der Luft oder in Sauerstoff nicht Schwefeldioxyd, sondern Schwefeltrioxyd bilden, da hierbei die grössere Wärmeentwicklung stattfinden würde. Thatsächlich werden jedoch 91,1—95,5 % des verbrannten Schwefels in Schwefeldioxyd, und nur 2,9—2,5 % in Schwefelsäureanhydrid verwandelt. Bei Gegenwart von porösen Körpern (Eisenoxyd u. a., vergl. oben) steigt die Menge des Schwefeltrioxyds bis zu 13 vom Hundert.

Beim Lösen von Schwefeltrioxyd in viel Wasser, wobei wässerige Schwefelsäure gebildet wird, werden 39,2 Kal. entwickelt; die Bildung der wässerigen Schwefelsäure aus Schwefel, Sauerstoff und Wasser, beträgt daher (mit Hinzurechnung der Bildungswärme von SO_3) 142,4 Kal.:

$$(SO_3,Aq) = 39,2 \qquad (S,O_3,Aq) = 142,4.$$

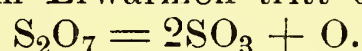
Zählt man zu letzter Zahl die Bildungswärme des flüssigen Wassers hinzu (68,3 Kal.), so erhält man die Bildungswärme der Schwefelsäure ($SO_4H_2 = SO_3 + H_2O$) aus den Elementen in verdünnter wässeriger Lösung:

$$(S,O_4,H_2,Aq) = 210{,}7.$$

Die Lösungswärme der wasserfreien Schwefelsäure in viel Wasser beträgt 17,8 Kal.; demnach ist die Bildungswärme der wasserfreien Schwefelsäure aus den Elementen 210,7—17,8 = 192,9:

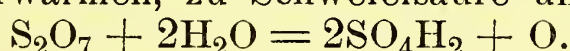
$$(SO_4H_2,Aq) = 17{,}8 \qquad (S,O_4,H_2) = 192{,}9.$$

Schwefelheptoxyd S_2O_7 ist von Berthelot durch Einwirkung dunkler elektrischer Entladungen von starker Spannung auf ein Gemenge gleichgrosser Volume trocknen Schwefeldioxyds und Sauerstoffs erhalten worden. Es scheidet sich in öligen Tropfen ab, die bei 0^0 krystallinisch erstarren. Mit der Zeit zersetzt sich Schwefelheptoxyd, das als Anhydrid der Ueber- oder Perschwefelsäure zu betrachten ist, in Sauerstoff und Schwefelsäureanhydrid; beim Erwärmen tritt dieser Zerfall sofort ein:



$$S_2O_7 = 2SO_3 + O.$$

Es raucht stark an der Luft; mit Wasser zersetzt es sich, in ähnlicher Weise wie beim Erwärmen, zu Schwefelsäure und Sauerstoff:



$$S_2O_7 + 2H_2O = 2SO_4H_2 + O.$$

Ueberschwefelsäure $S_2O_8H_2$, auch Perschwefelsäure genannt, die dem Schwefelheptoxyd entsprechende Säure, ist in reinem Zustande noch nicht dargestellt. Eine Lösung davon entsteht bei der Elektrolyse von Schwefelsäure (am besten gekühlter, 40prozentiger) an der Anode. Nach Richarz bildet sie sich hierbei wohl dadurch, dass die Schwefelsäure z. Th. in die Jonen H und SO_4H zerfällt (s. S. 96) und die letztgenannten paarweise zu $S_2O_8H_2$ zusammentreten. Gleichzeitig entstehen inaktiver Sauerstoff und Ozon. Eine Lösung von Ueberschwefelsäure lässt sich auch durch Auflösen von Schwefelheptoxyd in verdünnter Schwefelsäure erhalten, ebenso durch Zusatz von wässerigem Wasserstoffsuperoxyd zu gekühlter konz. Schwefelsäure, wobei ebenfalls Ozon auftritt.

Die Lösung von Ueberschwefelsäure in Schwefelsäure zeigt ähnliche Oxydationsreaktionen wie Wasserstoffsuperoxyd. Sie oxydirt Eisenvitriollösung zu solcher von Eisenoxydsalz, scheidet aus Jodkalium allmählich Jod aus und entfärbt die blaue Lösung von Indigosulfosäure; dagegen vermag sie weder Chamäleonlösung zu entfärben, noch Chromsäure zu Ueberchromsäure zu oxydiren, noch auf Titansäurelösung zu wirken (s. Seite 111).

Enthält die elektrolysirte Schwefelsäure mehr als 60% Schwefelsäure, so entsteht durch Zersetzung der zunächst gebildeten Ueberschwefelsäure Wasserstoffsuperoxyd (s. S. 108).

Ueberschwefelsaure Salze entstehen durch Einwirkung starker Basen auf das Heptoxyd oder, wie Marshal und Berthelot gezeigt haben, durch Elektrolyse von Lösungen schwefelsaurer Salze [vergl. Elbs, Journ. f. prakt. Chem. 48 (1893) 185 und Chem. Zeit. 1895, 1120]; sie sollen später, bei den betreffenden Metallen beschrieben werden. Ihre verdünnten Lösungen zeigen folgende, für die Ueberschwefelsäure kennzeichnende Eigenschaften. Beim Erwärmen entwickelt sich daraus Ozon, bei Gegenwart von Salzsäure Chlor; auf Zusatz von Manganoxydulsalzlösung scheidet sich Mangansuperoxydhydrat ab; auf Anilin wirken sie bei Gegenwart von Schwefelsäure oxydirend unter Bildung von Anilin-

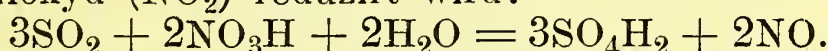
schwarz. Ueber den muthmaasslichen chemischen Bau der Ueberschwefelsäure vergl. S. 227.

Schwefelsäure SO_4H_2. Die Schwefelsäure ist, wie wir mit Sicherheit wissen, schon im 15ten Jahrhundert, wahrscheinlich aber auch bereits lange vordem bekannt gewesen. Sie ist die wichtigste von allen Säuren, da fast alle anderen direkt oder indirekt mit Hülfe ihrer dargestellt werden. Sie findet in der Technik und in den Gewerben eine ungemein ausgedehnte und mannigfache Anwendung, vor Allem zur Darstellung der Soda nach dem Le Blanc-Verfahren, zum Reinigen von Petroleum- und Kohlentheerölen, zur Erzeugung von Thonerdesulfat, von Sprengstoffen, Farben, künstlichen Düngemitteln, u. a. m. Sie entsteht, ausser bei den bereits erwähnten Reaktionen, durch Oxydation von Schwefel mit Salpetersäure. Im Grossen wurde sie früher durch Erhitzen von Eisenvitriol gewonnen, der dabei in Eisenoxyd, schweflige Säure und Schwefelsäureanhydrid zerfällt: $2FeSO_4 = Fe_2O_3 + SO_2 + SO_3$. Gegenwärtig wird sie fast ausschliesslich nach dem sog. Bleikammerprozess fabrikmässig dargestellt. Dieses Verfahren beruht auf der Ueberführung von schwefliger Säure in Schwefelsäure mittelst Salpetersäure. Schwefel, Schwefelkies FeS_2 oder andere Schwefelerze (Kiese, Blenden) werden in Oefen verbrannt; das hierbei entstehende Schwefeldioxyd wird zugleich mit Luft in eine Reihe von grossen, aus Bleiplatten gebauten Kammern geleitet, worin sie mit Salpetersäure und Wasserdämpfen in vielfache Berührung kommen. Die Salpetersäure giebt einen Theil ihres Sauerstoffs an die schweflige Säure ab und oxydirt sie dadurch bei Gegenwart von Wasser zu Schwefelsäure, die sich schliesslich auf dem Boden der Kammer ansammelt. Die Stickstoffoxyde NO, NO_2 und N_2O_3, die hierbei aus der Salpetersäure entstehen, vermögen den Sauerstoff der in die Kammer eintretenden Luft bei Gegenwart von Wasserdampf auf mannigfache Weise an die schweflige Säure so zu übertragen, dass sie in Schwefelsäure übergeht. Da die Stickstoffoxyde hierbei fortdauernd wieder erzeugt werden, so müsste der Theorie nach eine gegebene Menge Salpetersäure genügen, um unbegrenzte Mengen Schwefeldioxyd in Schwefelsäure zu verwandeln, wenn nur die hinreichende Menge von Wasser und Sauerstoff vorhanden ist. Thatsächlich jedoch trifft dies nicht zu, da ein Theil der Salpetersäure (1—2 Gew.-Theile auf 100 Gew.-Theile schweflige Säure) zu Stickoxydul, Stickstoff und vielleicht Ammoniak reduzirt wird, zu Körpern, die sich an der Oxydation von schwefliger Säure nicht betheiligen.

In den Bleikammern spielen demnach Stickstoffsauerstoffver-

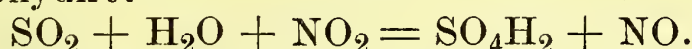
bindungen, unter ihnen besonders das Stickoxyd, die Rolle von Sauerstoffüberträgern.

Die chemischen Vorgänge, die sich in den Bleikammern nach- und nebeneinander abspielen, werden durch die Mengenverhältnisse der aufeinander wirkenden Körper und durch die Temperatur bedingt; in Folge dessen sind sie nicht für alle Kammern gleich, selbst nicht für verschiedene Stellen einer Kammer. Bei dem heftigen Durcheinanderwirbeln der Gase ändern sich die chemischen und physikalischen Bedingungen fortwährend und es erscheint desshalb vergeblich, eine einheitliche Theorie der Schwefelsäurebildung aufzustellen. Die wichtigsten dieser Vorgänge sind wohl die folgenden. Salpetersäure oxydirt bei Gegenwart von Wasser Schwefeldioxyd zu Schwefelsäure, wobei sie selbst zu Stickoxyd (NO) oder auch Stickstoffdioxyd (NO_2) reduzirt wird:



$$3SO_2 + 2NO_3H + 2H_2O = 3SO_4H_2 + 2NO.$$

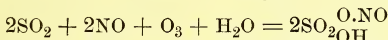
Das Stickoxyd verbindet sich mit dem Sauerstoff der Luft, die zugleich mit der schwefligen Säure in die Kammern dringt, zunächst zu Stickstoffdioxyd (NO_2), das bei Gegenwart von Wasserdampf sofort Schwefeldioxyd zu Schwefelsäure oxydirt:



$$SO_2 + H_2O + NO_2 = SO_4H_2 + NO.$$

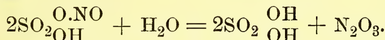
Das so wieder entstandene Stickoxyd unterliegt aufs Neue derselben Umwandlung.

Lunge fasst den Kammerprozess nicht als eine abwechselnde Reduktion und Oxydation von Stickstoffoxyden auf, sondern als eine Kondensation des Stickoxyds und Stickstoffdioxyds mit schwefliger Säure, Sauerstoff und Wasser zu Nitrosylschwefelsäure $SO_2{}^{O.NO}_{OH}$ (s. S. 238):

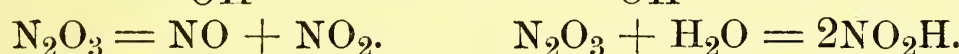


$$2SO_2 + 2NO + O_3 + H_2O = 2SO_2{}^{O.NO}_{OH}$$

die sogleich durch das überschüssige Wasser der Bleikammer in Schwefelsäure und Stickstofftrioxyd bez. ein Gemisch von Stickoxyd und Stickstoffdioxyd zerlegt wird:

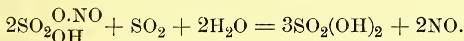


$$2SO_2{}^{O.NO}_{OH} + H_2O = 2SO_2{}^{OH}_{OH} + N_2O_3.$$



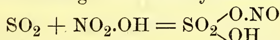
$$N_2O_3 = NO + NO_2. \qquad N_2O_3 + H_2O = 2NO_2H.$$

Im vorderen Theile des Kammersystems tritt der Zerfall der Nitrosylschwefelsäure unter Mitwirkung von schwefliger Säure und Bildung von Stickoxyd ein:



$$2SO_2{}^{O.NO}_{OH} + SO_2 + 2H_2O = 3SO_2(OH)_2 + 2NO.$$

Das so wiedererzeugte Stickoxyd und Stickstoffdioxyd wirken mit Luft und Wasserdampf auf neue Mengen Schwefeldioxyd in angegebener Weise ein. Auch bei der ersten Einwirkung der schwefligen Säure auf die in die Bleikammer eingeführte Salpetersäure (flüssig oder dampfförmig) findet nach Lunge zunächst Bildung von Nitrosylschwefelsäure statt:



$$SO_2 + NO_2.OH = SO_2{\diagup O.NO \atop \diagdown OH}$$

die sich dann in angegebener Weise umsetzt. Vergl. hierzu G. Lunge, Zeitschrft. f. anorg. Chem. **7** (1894), 212; R. Hasenclever, Berl. Ber. **29** (1896) III, 2861; auch H. Ost, Lehrbuch der technischen Chemie 3. Aufl. (1898) und besonders Jurisch, in Dammer's Handbuch der chemischen Technologie (1895) I, 163.

Bei dem Bleikammerprozesse werden durch den entweichenden Stickstoff und die überschüssige Luft zugleich auch die wirksamen Stickstoffoxyde (NO und NO_2) mitgeführt und der Einwirkung entzogen. Um den hierdurch verursachten weiteren Verlust an Salpetersäure zu vermeiden, werden die aus den Kammern austretenden braunen Gase durch den sog. Gay-Lussac-Thurm geleitet. Er ist aus Bleiplatten gefertigt und mit Koksstücken oder, da diese sich mit Bleisulfatschlamm überziehen und leicht verstopfen, mit feuerfesten Steinen oder Zylindern gefüllt, worüber beständig konz. Schwefelsäure herabrieselt. Diese verschluckt die Stickstoffoxyde N_2O_3, NO_2 und NO vollständig unter Bildung von Nitrosylschwefelsäure (s. S. 238). Aus der am Boden des Thurmes angesammelten Schwefelsäure, der sog. nitrosen Säure, können die Stickstoffoxyde wieder gewonnen und zur Schwefelsäurebildung in den Kammern verwerthet werden. Dies geschieht gegenwärtig in dem sog. Gloverthurm, der aus Bleiplatten und feuerfesten Ziegeln gefertigt, zwischen den Schwefelöfen und den Bleikammern eingeschaltet ist. In ihm lässt man über Quarzsteine die nitrose Säure (verdünnt mit der vorher gewonnenen Kammersäure) herabrieseln, während die heissen Verbrennungsgase der Schwefelöfen ihr entgegenströmen. Hierbei werden die heissen Gase auf die für die Kammer dienliche nöthige Temperatur (70—80^0) abgekühlt, aus der Kammersäure wird Wasser verdampft, und zugleich werden die Stickstoffoxyde freigemacht (s. S. 217) und in die Bleikammern übergeführt. Der Gloverthurm dient daher nicht nur zur völligen Ausnützung der nitrosen Säure, sondern auch zur Konzentration der Kammersäure (bis zu 82 $^0/_0$ SO_4H_2).

Sehr anschaulich lässt sich der Bleikammerprozess durch folgenden Laboratoriumsversuch darstellen. Ein grosser Glasballon *A* (Fig. 64) vertritt die Stelle der Bleikammer; in seinen Hals sind vermittelst eines Korkes mehrere Glasröhren eingesetzt, die zur Zuführung der verschiedenen Gase dienen. Im Kölbchen *a* wird durch Erwärmen von Schwefelsäure mit Quecksilber oder Kupferspähnen Schwefeldioxyd entwickelt. Das Kölbchen *b* enthält etwas verdünnte Salpetersäure und Kupferspähne, durch deren Wechselwirkung Stickoxydgas (NO) gebildet wird. Im Kölbchen *c* wird zur Erzeugung von Wasserdämpfen Wasser gekocht. Die Röhre *d* dient zum Zuleiten von Luft, während aus *e* die überschüssigen Gase entweichen. Durch Zusammentreten des Stickoxydes (NO) mit dem Sauerstoff der Luft bilden sich rothe Dämpfe von Stickstoffdioxyd (NO_2), die bei Gegenwart von Wasserdampf das Schwefeldioxyd in Schwefelsäure überführen. Das hierbei entstandene Stickoxyd giebt mit dem Sauerstoff der Luft wieder Stickstoffdioxyd, wodurch eine neue Menge schwefliger Säure in Schwefelsäure übergeführt wird. Nach einiger Zeit sammelt sich am Boden des Ballons wässerige Schwefelsäure an.

Lässt man anfangs nur Schwefeldioxyd, Stickoxyd und Luft zusammentreten, ohne Wasserdampf einzuleiten, so bildet sich (unter Mitwirkung der Feuchtigkeit der Luft) $SO_2\begin{smallmatrix}\diagup O.NO \\ \diagdown OH\end{smallmatrix}$, Nitrosylschwefelsäure, welche die Wände des Ballons als weisser krystallinischer Anflug bedeckt. Die nämlichen Krystalle, die Bleikammerkrystalle, bilden sich auch bei der technischen Darstellung der Schwefelsäure, falls nicht genügend Wasserdampf in die Kammern zugeleitet wird. Durch Wasser werden die Kammerkrystalle wieder in Schwefelsäure und Oxyde des Stickstoffs zersetzt (s. o.).

Die in den Kammern sich ansammelnde Säure, Kammer-

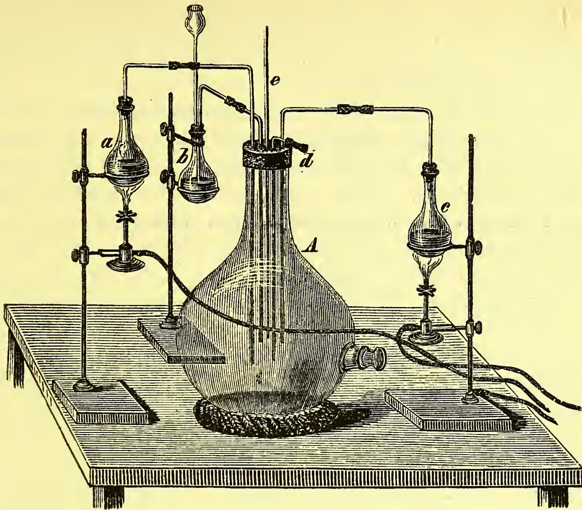


Fig. 64.

säure genannt, hat bei richtig geleitetem Prozess das spezifische Gewicht 1,5 (50° nach Beaumé); sie enthält ungefähr 60% SO_4H_2 und 40% Wasser*). Zur Verstärkung wird die Kammersäure in Bleipfannen erhitzt, bis sie das spez. Gew. 1,7 (60° Beaumé; 78% SO_4H_2) hat. Beim weiteren Erhitzen würden die Bleipfannen stark angegriffen werden. Dagegen lässt sich in gusseisernen Kesseln eine Säure vom spez. Gew. 1,8 (64,2° Bé.; 86,9% SO_4H_2) erzielen. Diese Säuren sind die rohen englischen Schwefelsäuren des Handels, die gewöhnlich noch durch Arsen, Selen, Eisen und Blei verunreinigt sind. Die davon nach verschiedenen Verfahren gereinigte, zu dem Zweck vorher verdünnte Säure wird ebenfalls in Bleigefässen wieder auf 60° Bé. gebracht; die weitere Konzentration auf 65,5—66° Bé. (92—94% H_2SO_4; spez. Gew. 1,83—1,837) geschieht

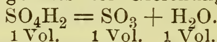
*) Die in der Technik vielfach gebräuchlichen Beaumé'schen Aräometer (ἀραιός, dünn) haben empirische Skalen (ἐμπειρία, Erfahrung, scalae, Leiter). Für Flüssigkeiten, die schwerer wie Wasser sind, dient ein Instrument, dessen Nullpunkt durch Einsenken in reines Wasser gewonnen wird; er bildet den obersten Punkt der Skala. Ein zweiter fester Punkt wird durch Einsenken in eine Lösung von 15 Theilen Kochsalz in 85 Theilen Wasser gewonnen. Der Abstand beider Punkte ist in 15 gleiche Theile, Grade getheilt; diese Theilung wird nach unten zu weiter geführt.

in Gefässen von Glas, Porzellan oder Platin. Die Herstellung der höchst konzentrirten Säure (98—98,5 % SO_4H_2) erfolgt aber stets in Platingefässen, die man neuerdings innen vergoldet, da sie alsdann viel weniger angegriffen werden.

Unterwirft man die rohe englische Schwefelsäure der Destillation, so geht anfangs wässerige Säure über (1/3 des Destillats); bei 338° destillirt fast reine Schwefelsäure *(Acidum sulfuricum purum* oder *destillatum).* Sie hat das spezifische Gewicht 1,854 bei 0° oder 1,842 bei 12° und enthält noch ungefähr 1,5% Wasser. Kühlt man diese Säure auf —35° ab, so scheiden sich weisse Krystalle aus, die bei 10,5° wieder schmelzen; es ist das die wasserfreie Schwefelsäure SO_4H_2, auch Schwefelsäuremonohydrat genannt. Leichter gewinnt man die krystallisirte Säure, wenn man Schwefelsäure von 96—98 % auf 0° bis —10° kühlt und dann fertige Krystalle einträgt. Dieses Verfahren dient zur technischen Darstellung von wasserfreier Schwefelsäure; die Krystalle werden durch Abschleudern von der flüssigen wasserhaltigen Säure getrennt.

Reine wasserfreie Schwefelsäure SO_4H_2 (Monohydrat genannt) hat das spezif. Gewicht von 1,8384 bei 15° (Wasser von 4° = 1) ist also leichter, als die etwas wasserhaltige Säure. Erhitzt man die wasserfreie Säure, so entweichen schon bei 40° weisse Dämpfe von Schwefelsäureanhydrid; die Flüssigkeit fängt bei 200° zu sieden an, und bei 338° destillirt wieder die Säure mit 1,5 % Wasser über.

Aus diesen Angaben ist ersichtlich, dass die Schwefelsäure schon bei geringer Wärme eine theilweise Zersetzung (Dissoziation) in Schwefelsäureanhydrid und Wasser erleidet. Die Dampfdichte der Schwefelsäure ist bei 332° (also nahe der Siedetemperatur) zu 72 ($O_2 = 32$) gefunden worden. Bei höheren Temperaturen nimmt dieselbe allmählich ab, beträgt bei 416° 49 und ändert sich dann nicht mehr. Das erklärt sich aus dem Zerfall der Schwefelsäure gemäss der Gleichung:



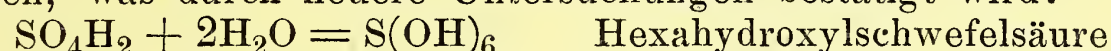
$$\underset{1\ \text{Vol.}}{SO_4H_2} = \underset{1\ \text{Vol.}}{SO_3} + \underset{1\ \text{Vol.}}{H_2O}.$$

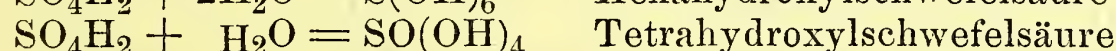
Bei 416° ist demnach die Schwefelsäure vollständig, bei 332 zu etwa 34 Prozent zerfallen (s. S. 99).

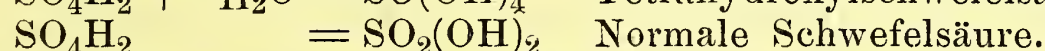
Konzentrirte Schwefelsäure ist eine dicke, ölige Flüssigkeit. Kühlt man eine Säure, die gegen 15 % Wasser enthält, auf 0° ab, so scheiden sich grosse, farblose sechsseitige Prismen des Hydrates $SO_4H_2 + H_2O$ (auch Schwefelsäuredihydrat genannt) aus, das gegen +8° schmilzt und bei 205° in wasserfreie Säure und Wasser zerfällt. Ein zweites Hydrat $SO_4H_2 + 2H_2O$ hat das spez. Gewicht 1,63 und giebt bei 195° Wasser ab. Die konzentrirte Schwefelsäure zieht sehr begierig Wasserdampf an, weshalb sie auch

zum Trocknen von Gasen Anwendung findet. Sie mischt sich mit Wasser unter sehr starker Wärmeentwicklung; um sie zu verdünnen, muss man sie nach und nach in das Wasser, nicht dieses in die Säure giessen, da sonst heftiges Aufkochen und Verspritzen stattfindet. Beim Vermischen der Säure mit Wasser vermindert sich das Volumen und zwar am stärksten, wenn Schwefelsäure und Wasser im Verhältniss $SO_4H_2 : 2H_2O$ (d. h. 98 Thle. : 36 Thle.) zusammen kommen.

Das Bestehen der Hydrate der Schwefelsäure erklärt man, ähnlich wie bei der Ueberjodsäure (S. 206), durch die Annahme von Hydroxylgruppen, was durch neuere Untersuchungen bestätigt wird:


$SO_4H_2 + 2H_2O = S(OH)_6$ Hexahydroxylschwefelsäure

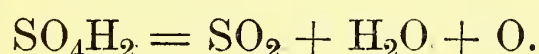

$SO_4H_2 + H_2O = SO(OH)_4$ Tetrahydroxylschwefelsäure


$SO_4H_2 = SO_2(OH)_2$ Normale Schwefelsäure.

Sowohl die Tetra- als die Hexahydroxylschwefelsäure bilden bei der Einwirkung von Basen nur Salze der normalen zweibasischen Schwefelsäure; den Hydraten entsprechende Salze, wie wir sie bei der Ueberjodsäure kennen gelernt haben, sind von der Schwefelsäure nicht bekannt.

Die Affinität der Schwefelsäure zum Wasser ist so gross, dass sie vielen Stoffen Wasserstoff und Sauerstoff unter Bildung von Wasser entzieht. Manche organische Verbindungen enthalten ausser Kohlenstoff noch Wasserstoff und Sauerstoff in demselben Verhältnisse, worin diese Elemente Wasser bilden. Entzieht man solchen Körpern den Wasserstoff und Sauerstoff, so hinterbleibt der Kohlenstoff. Hieraus erklärt sich die verkohlende Wirkung der Schwefelsäure auf Holz, Zucker, Papier. Bei der Einwirkung auf Alkohol (C_2H_6O) erzeugt Schwefelsäure in der Hitze Aethylen C_2H_4 (S. 173).

Leitet man Schwefelsäure dampfförmig über rothglühende poröse Körper (wie Ziegelstücke), so zerfällt sie in Schwefeldioxyd, Wasser und Sauerstoff (vergl. S. 223).

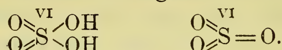


$$SO_4H_2 = SO_2 + H_2O + O.$$

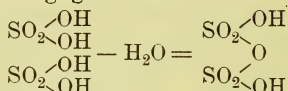
Durch Erhitzen mit Schwefel, Phosphor, Kohle und einigen Metallen (Quecksilber, Kupfer) wird die Schwefelsäure zu Schwefeldioxyd reduzirt (S. 209). Sie löst fast alle Metalle unter Bildung von Salzen; nur Blei und Platin und einige wenige andere werden von ihr fast gar nicht angegriffen. Sie ist eine sehr starke Säure und treibt die meisten andern Säuren aus ihren Salzen aus; hierauf beruht ihre Anwendung zur Darstellung von Salzsäure, Salpetersäure und vielen anderen, besonders organischen Säuren. Unter den Sulfaten zeichnet sich das Baryumsalz (SO_4Ba) durch seine ungemein geringe Löslichkeit in Wasser, Säuren und Alkalien aus und dient dadurch zur Erkennung von Schwefelsäure.

Der chemische Bau der Schwefelsäure und ihres Anhydrids

kann, wenn man den Schwefel darin als sechswerthig betrachtet, durch nachstehende Formeln ausgedrückt werden:



Pyroschwefelsäure oder **Dischwefelsäure** $S_2O_7H_2$. Entzieht man zwei Molekülen Schwefelsäure ein Molekül Wasser, so entsteht der Körper $S_2O_7H_2$, dessen Bildungsweise und Bau durch folgende Formeln zur Anschauung gebracht werden:



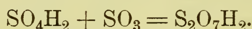
Da diese Säure zwei Hydroxylgruppen enthält, so ist sie eine zweibasische; ausserdem aber stellt sie ihrer Entstehung nach ein Anhydrid dar. Wir werden in der Folge sehen, dass fast alle mehrbasischen Säuren, wie die Phosphorsäure $PO(OH)_3$, die Kieselsäure $SiO(OH)_2$, die Chromsäure $CrO_2(OH)_2$, durch Vereinigung mehrerer Moleküle unter Austritt von Wasser ähnliche Abkömmlinge zu bilden befähigt sind. Solche Säuren werden Poly- oder Pyrosäuren genannt. Auch die der schwefligen Säure entsprechende Pyrosäure ist in Form von Salzen bekannt.

Dischwefelsäure ist in der sogenannten rauchenden oder Nordhäuser Schwefelsäure (*Acidum sulfuricum fumans*, Vitriolöl) enthalten, die früher ausschliesslich durch Erhitzen von geröstetem Eisenvitriol ($FeSO_4$) dargestellt wurde. Die Nordhäuser Schwefelsäure bildet eine dicke, ölige, an der Luft stark rauchende Flüssigkeit vom spezifischen Gewicht 1,86—1,9. Kühlt man sie ab, so scheidet sich die Dischwefelsäure $S_2O_7H_2$ in grossen farblosen Krystallen ab, die bei 35° schmelzen. Beim Erwärmen zerfällt sie in Schwefelsäure und Schwefeltrioxyd, das sich verflüchtigt:



$$S_2O_7H_2 = SO_4H_2 + SO_3.$$

Dem entsprechend kann die Dischwefelsäure durch Auflösen von Schwefeltrioxyd in Schwefelsäure erhalten werden:

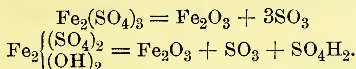


$$SO_4H_2 + SO_3 = S_2O_7H_2.$$

Hierauf beruht auch die Darstellung der rauchenden Schwefelsäure, die als eine Lösung von Anhydrid oder Pyrosäure in überschüssiger Schwefelsäure betrachtet werden kann.

Aus Schwefelkiesen FeS_2 wird die rauchende Schwefelsäure gegenwärtig nur in Böhmen gewonnen. Durch Verwittern der Kiese an der Luft entstehen schwefelsaures Eisenoxydul und schwefelsaures Eisenoxyd, die mit Wasser ausgelaugt werden. Die Lösung wird eingedampft und der so erhaltene Vitriolstein in Flammöfen geröstet, wodurch das Oxydulsalz in Oxydsalze übergeführt wird. Die Oxydsalze werden dann in

thönernen Retorten bis zur hellen Rothglut erhitzt, wobei Schwefelsäure und Schwefelsäureanhydrid übergehen, die in Vorlagen aufgefangen werden:



$$Fe_2(SO_4)_3 = Fe_2O_3 + 3SO_3$$

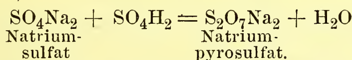
$$Fe_2\begin{cases}(SO_4)_2\\(OH)_2\end{cases} = Fe_2O_3 + SO_3 + SO_4H_2.$$

Der Rückstand besteht aus rothem Eisenoxyd; er findet unter dem Namen *Colcothar* oder *Caput mortuum* als Farbe und Polirmittel Anwendung.

Jetzt kommt im Handel an Stelle der flüssigen rauchenden Schwefelsäure auch die feste krystallisirte Pyroschwefelsäure $S_2O_7H_2$ vor. Man gewinnt sie durch Einleiten der nöthigen Menge Schwefelsäureanhydrid in konzentrirte Schwefelsäure (s. oben). Die Darstellung des Schwefeltrioxydes geschieht gegenwärtig nach folgenden Verfahren.

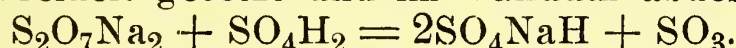
Nach Cl. Winkler zersetzt man zunächst Schwefelsäure von 66^0 Bė. durch Einfliessenlassen in Retorten, die bis zur Rothgluth erhitzt sind. Das so erhaltene Gasgemenge von Schwefeldioxyd, Sauerstoff und Wasserdampf (s. S. 221) oder auch die mit Luft und Wasserdampf gemengte schweflige Säure, die durch Verbrennen von Schwefel oder Rösten von Kiesen entsteht — wird weiter in einem Koksthurm, worin konz. Schwefelsäure herabrieselt, vom Wasserdampf befreit und das trockene Gemenge von Schwefeldioxyd und Sauerstoff über erhitzte platinirte Kugeln aus weissem Thon (S. 213) geleitet; das hierbei entstehende Schwefeltrioxyd wird in konz. Schwefelsäure aufgenommen.

Nach einem zweiten Verfahren wird durch Erhitzen von schwefelsaurem Natrium (Natriumsulfat) mit konz. Schwefelsäure Natriumpyrosulfat dargestellt:



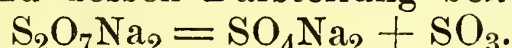
$$\underset{\text{Natrium-sulfat}}{SO_4Na_2} + SO_4H_2 = \underset{\text{Natrium-pyrosulfat.}}{S_2O_7Na_2} + H_2O$$

Als Zwischenprodukt entstehen hierbei zunächst 2 Mol. primäres Natriumsulfat SO_4NaH, die sich beim Erhitzen unter Abgabe von Wasser in das Pyrosulfat verwandeln. Aus diesem wird nun durch konz. Schwefelsäure das Anhydrid in Freiheit gesetzt und im Vakuum abdestillirt:



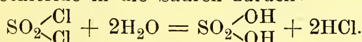
$$S_2O_7Na_2 + SO_4H_2 = 2SO_4NaH + SO_3.$$

Das rückständige Natriumsulfat kann wieder in Natriumpyrosulfat übergeführt werden. — Bei ungef. 600^0 zerfällt Pyrosulfat in Sulfat und Anhydrid, was gleichfalls zu dessen Darstellung benutzt wird:



$$S_2O_7Na_2 = SO_4Na_2 + SO_3.$$

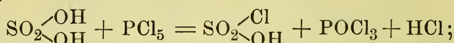
Chloride der Schwefelsäure. Unter den Chloriden (Chloranhydriden) einer Säure versteht man die Abkömmlinge, die aus ihr durch Ersatz der Hydroxylgruppen (OH) durch Chlor entstehen. Wasser verwandelt die Säurechloride in die Säuren zurück:



$$SO_2\begin{matrix}\diagup Cl\\\diagdown Cl\end{matrix} + 2H_2O = SO_2\begin{matrix}\diagup OH\\\diagdown OH\end{matrix} + 2HCl.$$

Eine allgemeine Methode zur Darstellung der Säurechloride besteht in der Einwirkung von Phosphorchloriden auf die Säuren. Die Schwefelsäure enthält zwei Hydroxylgruppen; sie kann daher zwei Chloride geben.

Das erste Chlorid der Schwefelsäure $SO_2{<}^{Cl}_{OH}$, **Chlorschwefelsäure**, Chlorsulfonsäure oder Sulfurylhydroxylchlorid genannt, bildet sich bei der Einwirkung von 1 Mol. Fünffach-Chlorphosphor auf 1 Mol. Schwefelsäure:



$$SO_2{<}^{OH}_{OH} + PCl_5 = SO_2{<}^{Cl}_{OH} + POCl_3 + HCl;$$

das Phosphoroxychlorid ($POCl_3$) wirkt auf weitere 2 Mol. Schwefelsäure unter Bildung von Metaphosphorsäure, Chlorwasserstoff und Chlorsulfonsäure ein:



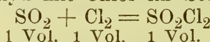
$$2SO_2(OH)_2 + POCl_3 = 2SO_2{<}^{Cl}_{OH} + PO_3H + HCl.$$

Chlorschwefelsäure entsteht auch durch Vereinigung von Schwefelsäureanhydrid mit Chlorwasserstoff: $SO_3 + HCl = SO_3ClH$. Am zweckmässigsten gewinnt man sie, indem man durch gekühlte Schwefelsäure (15 Th.) Chlorgas leitet und allmählich Phosphortrichlorid PCl_3 (7 Th.) zutröpfeln lässt; oder indem man über feste rauchende Schwefelsäure ($S_2O_7H_2$) Chlorwasserstoff leitet, so lange noch Absorption stattfindet, und dann abdestillirt (Otto).

Chlorsulfonsäure bildet eine farblose, stark rauchende Flüssigkeit vom spez. Gew. 1,716 bei 18°, die bei 152° unzersetzt siedet.

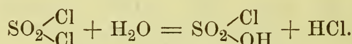
Das Kaliumsalz der Chlorsulfonsäure $SO_2{<}^{Cl}_{OK}$ entsteht durch Vereinigung von Schwefeltrioxyd mit Chlorkalium.

Das zweite Chlorid der Schwefelsäure, das **Schwefelsäurechlorid** oder Sulfurylchlorid*) SO_2Cl_2 entsteht: durch Einwirkung von fünffach Chlorphosphor auf Schwefelsäureanhydrid, wie auch durch Vereinigung von Schwefeldioxyd mit Chlor im Sonnenlicht:



$$\underset{1\ \text{Vol.}}{SO_2} + \underset{1\ \text{Vol.}}{Cl_2} = \underset{1\ \text{Vol.}}{SO_2Cl_2}$$

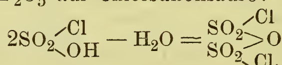
Am leichtesten erhält man es, wenn man Schwefeldioxyd und Chlorgas (gleiche Volume) in eine geräumige Flasche leitet, worin sich etwas Kampher befindet; dieser bewirkt die Verbindung der Gase zu Sulfurylchlorid. Es bildet eine farblose, bewegliche, stechend riechende und an der Luft schwach rauchende Flüssigkeit vom spez. Gewicht 1,667 bei 20° (auf Wasser von 4° bezogen), die bei 69,1° siedet. Mit Wasser setzt es sich bei gewöhnlicher Temperatur nur sehr langsam in Schwefelsäure und Chlorwasserstoff um; mit wenig Wasser bildet sich zunächst Chlorschwefelsäure:



$$SO_2{<}^{Cl}_{Cl} + H_2O = SO_2{<}^{Cl}_{OH} + HCl.$$

Die Dampfdichte des Sulfurylchlorids ist bei 130° normal; bei höherer Temperatur zerfällt es in Schwefeldioxyd und Chlor.

Das Chlorid der Pyroschwefelsäure, das **Pyrosulfurylchlorid** $S_2O_5Cl_2$, entsteht bei der Einwirkung von Fünffach-Chlorphosphor oder Phosphorsäureanhydrid P_2O_5 auf Chlorsulfonsäure:



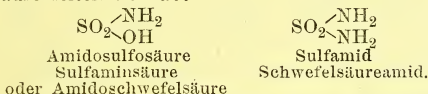
$$2SO_2{<}^{Cl}_{OH} - H_2O = \begin{matrix} SO_2{-}Cl \\ {>}O \\ SO_2{-}Cl. \end{matrix}$$

---

*) Die Gruppe SO_2, die in der Schwefelsäure mit 2 OH-Gruppen verbunden ist, wird Sulfuryl genannt.

Es bildet eine dicke, an der Luft rauchende Flüssigkeit vom spezif. Gew. 1,819 bei 18^0, die bei 142^0 siedet. Bis gegen 210^0 zeigt es die normale Dampfdichte; bei höherer Temperatur zerfällt es entsprechend der Gleichung: $S_2O_5Cl_2 = SO_3 + SO_2 + Cl_2$. In Wasser löst sich Pyrosulfurylchlorid allmählich, ohne Zischen auf, unter Zersetzung in Schwefelsäure und Chlorwasserstoff; mit wenig Wasser entsteht zunächst Chlorsulfonsäure.

Amidoderivate der Schwefelsäure. Das Amid einer Säure entsteht, indem deren Hydroxyl durch die einwerthige Amidogruppe NH_2 ersetzt wird. Von mehrbasischen Säuren giebt es infolge dessen, wie mehrere Chloride, so auch mehrere Amide, je nachdem die Hydroxylgruppen vollständig oder nur zum Theil durch Amidogruppen ersetzt sind. Von der Schwefelsäure leiten sich ab:

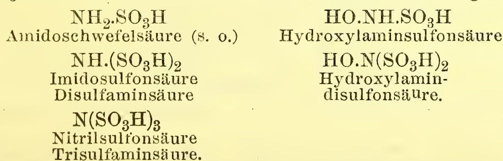


Sie lassen sich darstellen, indem man die entsprechenden Chloride mit trocknem Ammoniak behandelt.

Sulfamid, von Traube durch Einleiten von Ammoniak in eine Lösung von Schwefelsäurechlorid dargestellt: $SO_2Cl_2 + 4NH_3 = SO_2(NH_2)_2 + 2NH_4Cl$, bildet grosse, farblose Krystalle, die bei 81^0 schmelzen. Es ist in Wasser leicht löslich; seine Lösung reagirt neutral und schmeckt schwach bitter. Durch Alkalien oder Säuren wird es in wässeriger Lösung allmählich verseift, indem sich zuerst Sulfaminsäure, dann Schwefelsäure und Ammoniak bilden — eine Reaktion, die der Zersetzung der entsprechenden Chlorverbindungen durch Wasser entspricht. Das Sulfamid enthält, ähnlich wie die Schwefelsäure, zwei Wasserstoffatome, die durch Metalle ersetzbar sind; so entsteht aus ihm ein Silbersalz der Zusammensetzung $SO_2(NHAg)_2$ [vergl. W. Traube, Berl. Ber. 26 (1893), I, 607].

Neben dem Sulfamid entsteht bei Einwirkung von Ammoniak auf Sulfurylchlorid das Sulfimid $(SO_2)=NH$, das auch durch Erhitzen von Sulfamid auf 200—210^0 erhalten werden kann. Es verhält sich wie eine einbasische Säure; seine Salze, z. B. $SO_2N.K$, $SO_2N.Na$, $(SO_2N)_2Ba + 2H_2O$ sind in Wasser leicht löslich und krystallisiren gut. Krystallisirtes Sulfimid ist noch nicht bekannt; es geht unter Aufnahme von Wasser leicht in Schwefelsäure und Ammoniak über (W. Traube).

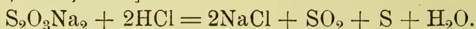
Ausser diesen Verbindungen sind noch andere bekannt, die sich vom Ammoniak oder vom Hydroxylamin derart ableiten, dass darin der direkt mit Stickstoff verbundene Wasserstoff durch die einwerthige Sulfogruppe SO_3H ersetzt wird. Wir erhalten dadurch die folgenden Reihen:



Die Säuren erster Reihe entstehen aus Ammoniak und Schwefeltrioxyd oder Chlorsulfonsäure; ferner, ebenso wie die der zweiten, aus schwefliger

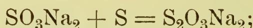
Säure und salpetriger Säure oder Hydroxylamin in wässeriger Lösung [Raschig, Ann. Chem. **241** (1887), 161; ferner Chemisch. Zentralbl. 1897, **I**, 10; vergl. auch Seite 146].

Thioschwefelsäure $S_2O_3H_2 = SO_2\begin{matrix}\diagup OH \\ \diagdown SH\end{matrix}$, gewöhnlich unterschweflige Säure genannt, kann als Schwefelsäure betrachtet werden, worin der Sauerstoff einer Hydroxylgruppe durch Schwefel ersetzt ist. Sie ist in freiem Zustande nicht bekannt, da sie, aus ihren Salzen durch stärkere Säuren ausgeschieden, sogleich in Schwefeldioxyd, Schwefel und Wasser zerfällt [vgl. hierzu Berl. Ber. 1889, **22**, 1686, 2703]:



$$S_2O_3Na_2 + 2HCl = 2NaCl + SO_2 + S + H_2O.$$

Ihre Salze, Hyposulfite, Thiosulfate oder unterschwefligsaure Salze genannt, die für die Technik wichtig sind (vgl. Natriumhyposulfit), entstehen durch Anlagerung von Schwefel an die Salze der schwefligen Säure:



$$SO_3Na_2 + S = S_2O_3Na_2;$$

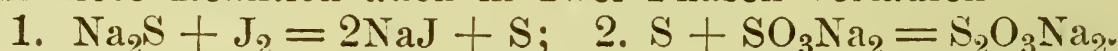
ähnlich wie aus den schwefligsauren Salzen durch Aufnahme von Sauerstoff schwefelsaure Salze gebildet werden.

Als beweisend für den chemischen Bau der unterschwefligen Säure betrachtet man häufig den Umstand, dass ihr Natriumsalz bei Einwirkung von Jod auf schwefligsaures Natrium und Schwefelnatrium entsteht (Spring):



$$NaSNa + NaSO_3Na + J_2 = NaS.SO_3Na + 2NaJ,$$

doch kann diese Reaktion auch in zwei Phasen verlaufen:



$$1.\ Na_2S + J_2 = 2NaJ + S; \quad 2.\ S + SO_3Na_2 = S_2O_3Na_2.$$

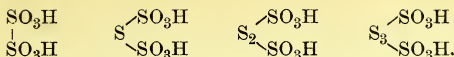
Durch Natriumamalgam wird Natriumhyposulfit in Natriumsulfit und Schwefelnatrium gespalten.

Polythionsäuren.

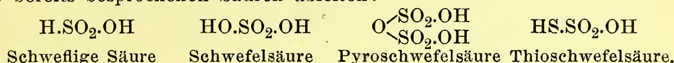
Unter Polythionsäuren (von πολύς, viel und θεῖον, Schwefel) versteht man die Säuren des Schwefels, welche zwei oder mehrere Atome Schwefel neben 6 Atomen Sauerstoff und 2 Atomen Wasserstoff im Molekül enthalten. Von den folgenden Säuren sind Salze bekannt:

$S_2O_6H_2$ Dithionsäure,
$S_3O_6H_2$ Trithionsäure,
$S_4O_6H_2$ Tetrathionsäure,
$S_5O_6H_2$ Pentathionsäure.

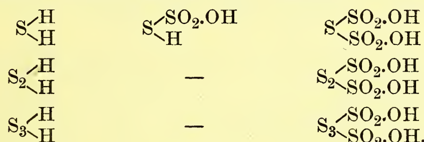
Man kann nach Blomstrand's und Mendelejeff's Vorgang in diesen Säuren zwei einwerthige Gruppen SO_3H oder $-\overset{VI}{S}O_2-OH$ annehmen, die in der Dithionsäure direkt, in den anderen Säuren durch Vermittlung von S, S_2, S_3 mit einander verbunden sind:



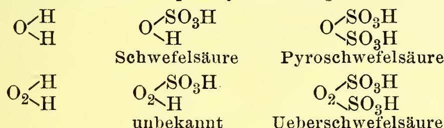
Die Gruppe SO_3H wird **Sulfogruppe** genannt; sie ist auch in den organischen Sulfosäuren enthalten und entspricht der säurebildenden Gruppe CO_2H, die **Carboxyl** genannt wird. Von dieser Gruppe lassen sich auch die bereits besprochenen Säuren ableiten:



Zu den Formeln der Polythionsäuren gelangt man auch von den Formeln der Schwefelwasserstoffe H_2S, H_2S_2, H_2S_3 aus, wenn man in diesen die Wasserstoffatome durch die Sulfogruppe ersetzt. Erstreckt sich dieser Ersatz beim gewöhnlichen Schwefelwasserstoff auf nur ein Wasserstoffatom, so gelangt man zur Thioschwefelsäure; die ihr entsprechenden Säuren sind in den beiden anderen Reihen nicht bekannt.

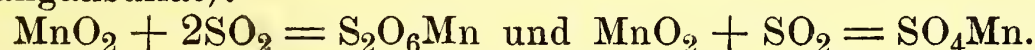


In ähnlicher Weise leiten sich vom Wasser Schwefelsäure und Pyroschwefelsäure ab, während die Ueberschwefelsäure nach Michaelis und nach Richarz auf das Wasserstoffsuperoxyd zurückgeführt werden muss:



Wir haben hier ein Beispiel für die S. 196 erwähnte „typische“ Betrachtungsweise. Ob die derart hergeleiteten Formeln dem chemischen Bau der Polythionsäuren wirklich entsprechen, ist allerdings noch recht zweifelhaft. Vergl. Debus Ann. Chem. **244** (1888) 181.

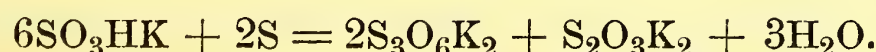
Dithionsäure $S_2O_6H_2$ ist nur in wässeriger Lösung bekannt. Bei der Konzentration im Vakuum und beim Erhitzen zerfällt sie in Schwefelsäure und Schwefeldioxyd. Ihr Mangansalz entsteht bei der Einwirkung von Schwefeldioxyd auf in Wasser vertheiltes Mangansuperoxyd MnO_2 (neben Mangansulfat):



$$MnO_2 + 2SO_2 = S_2O_6Mn \text{ und } MnO_2 + SO_2 = SO_4Mn.$$

Das Mangansalz wird durch Baryumoxydhydratlösung in das Baryumsalz übergeführt und aus diesem durch Schwefelsäure die freie Dithionsäure in wässeriger Lösung abgeschieden.

Trithionsäure $S_3O_6H_2$ ist ebenfalls nicht in freiem Zustande bekannt. Ihre Salze entstehen, neben unterschwefligsaurem Salz, beim Erwärmen einer wässerigen Lösung von primärem Kaliumsulfit mit Schwefelblumen:

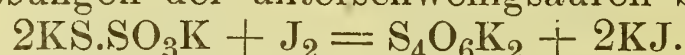


$$6SO_3HK + 2S = 2S_3O_6K_2 + S_2O_3K_2 + 3H_2O.$$

Aus ihren Salzen durch andere Säuren ausgeschieden, zerfällt die Trithionsäure sehr schnell in Schwefelsäure, schweflige Säure und Schwefel.

Ihr Natriumsalz $S_3O_6Na_2$ entsteht auch bei Einwirkung von Jod auf ein Gemenge von Natriumsulfit und Natriumhyposulfit: $S_2O_3Na_2 + SO_3Na_2 + J_2 = S_3O_6Na_2 + 2NaJ$, und von Chlorschwefel auf Natriumsulfit: $SCl_2 + 2SO_3Na_2 = S_3O_6Na_2 + 2NaCl$ (Spring). Bei Anwendung von Zweifach-Chlorschwefel entsteht ebenfalls tri- und nicht tetrathionsaures Salz.

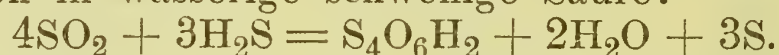
Tetrathionsäure $S_4O_6H_2$. Ihre Salze entstehen bei der Einwirkung von Jod auf die Lösungen der unterschwefligsauren Salze:



$$2KS.SO_3K + J_2 = S_4O_6K_2 + 2KJ.$$

Die Reaktion findet in der Maassanalyse (Jodometrie) Anwendung zur quantitativen Bestimmung von Jod und solchen Stoffen, die aus Jodkalium Jod auszuscheiden vermögen (s. Natriumthiosulfat).

Die aus den Salzen durch stärkere Säuren abgeschiedene freie Tetrathionsäure ist wenig beständig; beim Konzentriren ihrer wässerigen Lösung zerfällt sie in Schwefelsäure, schweflige Säure und Schwefel. Man gewinnt die wässerige Lösung der Säure sehr leicht durch Einleiten von Schwefelwasserstoff in wässerige schweflige Säure:



$$4SO_2 + 3H_2S = S_4O_6H_2 + 2H_2O + 3S.$$

Durch Sättigen der Lösung mit Basen erhält man neutrale und saure Salze der Tetrathionsäure, wie $S_4O_6Ba + 2H_2O$ und $(S_4O_6H)_2Zn$.

Penthathionsäure $S_5O_6H_2$ entsteht neben der Tetrathionsäure durch Einwirkung von Schwefelwasserstoff auf wässerige schweflige Säure: $5H_2S + 5SO_2 = H_2S_5O_6 + 4H_2O + 5S$ (Wackenroder'sche Flüssigkeit; die trockenen Gase wirken nicht auf einander ein). Aus dieser Lösung hat zuerst Debus reine krystallisirte Salze der Pentathionsäure dargestellt.

Alle Polythionsäuren unterscheiden sich von der Schwefelsäure durch die Leichtlöslichkeit ihrer Baryumsalze; ihre Alkalisalze zersetzen sich in wässeriger Lösung derart, dass nach einiger Zeit auch die Salze der anderen Polythionate darin enthalten sind.

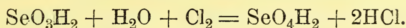
---

2. Sauerstoffverbindungen des Selens und Tellurs.

SeO_2 Selendioxyd	SeO_3H_2 Selenige Säure
—	SeO_4H_2 Selensäure

Selendioxyd SeO_2 oder Selenigsäureanhydrid entsteht beim Verbrennen von Selen an der Luft oder in Sauerstoff; es bildet lange weisse Nadeln, die ohne zu schmelzen bei ungefähr 320° sublimiren. In Wasser löst es sich leicht zu **seleniger Säure** SeO_3H_2. Diese bildet sich auch beim Auflösen von Selen in konzentrirter Salpetersäure. Sie krystallisirt beim Verdunsten der Lösung in grossen farblosen Prismen, die beim Erhitzen in das Anhydrid und Wasser zerfallen. Durch Schwefeldioxyd wird die selenige Säure unter Ausscheidung von freiem Selen reduzirt: $SeO_3H_2 + 2SO_2 + H_2O = 2SO_4H_2 + Se$; ebenso, unter gleichzeitiger Abscheidung von Jod, durch Jodkalium in salzsaurer Lösung: $SeO_2 + 4KJ + 4HCl = 4KCl + 2H_2O + Se + 2J_2$.

Selensäure SeO_4H_2 wird durch Einleiten von Chlorgas in eine wässerige Lösung von seleniger Säure erhalten:



$$SeO_3H_2 + H_2O + Cl_2 = SeO_4H_2 + 2HCl.$$

Die Lösung kann bis zum spezif. Gewicht 2,6 eingedickt werden; sie bildet dann eine ölartige, der Schwefelsäure ähnliche Flüssigkeit, 95 % SeO_4H_2 enthaltend. Aus dieser Lösung, die sich beim Erhitzen über 260° in selenige Säure, Sauerstoff und Wasser zersetzt, haben Cameron und Macallan die reine Säure als krystallisirte, bei 58° schmelzende Masse erhalten. Mit Wasser liefert sie ein bei 25° schmelzendes Hydrat SeO_4H_2,H_2O. Ihr Anhydrid ist nicht bekannt. Ihr Salze heissen Seleniate, die der selenigen Säure Selenite [vgl. Jahresber. Chem. 1889, 388].

Die Tellurverbindungen sind den Selenverbindungen sehr ähnlich.

Tellurdioxyd TeO_2 entsteht beim Verbrennen von Tellur; bildet eine weisse krystallinische Masse, die in der Rothglühhitze schmilzt und sublimirt. In Wasser ist es fast unlöslich. Die **tellurige Säure** TeO_3H_2 entsteht durch Auflösen von Tellur in Salpetersäure und wird aus dieser Lösung durch Wasser, worin sie schwer löslich ist, als weisse amorphe Masse ausgeschieden. Beim Erwärmen spaltet sie sich leicht in das Anhydrid TeO_2 und Wasser.

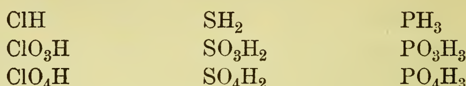
Tellursäure TeO_4H_2. Tellur wird in überschüssige verdünnte Salpetersäure eingetragen, in der es sich unter heftiger Reaktion löst; das dabei entstandene Tellurdioxyd oxydirt man mit etwas mehr als der berechneten Menge Chromsäure: $3TeO_2 + 2CrO_3 + 3H_2O = 3TeO_4H_2 + Cr_2O_3$. Beim Eindampfen scheidet sich die Hauptmenge der Tellursäure ab; sie wird durch Ausfällen aus ihrer wässerigen Lösung mit konz. Salpetersäure gereinigt [Zeitschr. anorg. Chem. X (1895) 190]. Tellursäure scheidet sich aus der wässerigen Lösung mit 2 Mol. H_2O ($TeO_4H_2 + 2H_2O$) in regulären oder triklinen Krystallen ab, die bei 100° alles Wasser verlieren und zu einem weissen Pulver von Tellursäure TeO_4H_2 zerfallen. Diese löst sich schwierig in Wasser und zeigt eine schwach saure Reaction. Beim vorsichtigen Erhitzen zerfällt die Tellursäure in Wasser und das Anhydrid TeO_3, eine gelbe, in Wasser unlösliche Masse, die bei weiterem Erhitzen in Tellurdioxyd und Sauerstoff zerlegt wird.

---

3. Sauerstoffverbindungen der Elemente der Stickstoffgruppe.

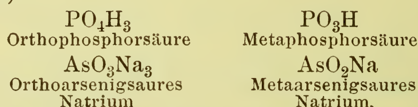
Die Halogene verbinden sich mit einem Atom Wasserstoff zu den Halogenwasserstoffen; ihre Sauerstoffsäuren enthalten ebenfalls ein Atom Wasserstoff. Die Elemente der Schwefelgruppe enthalten in ihren Wasserstoffverbindungen und Sauerstoffsäuren 2 Atome Wasserstoff. Dementsprechend bilden die Elemente der Stickstoff-

gruppe, die sich mit 3 Atomen Wasserstoff vereinigen, Säuren, die ebenfalls 3 Atome Wasserstoff enthalten:



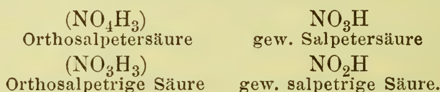
ClH	SH_2	PH_3
ClO_3H	SO_3H_2	PO_3H_3
ClO_4H	SO_4H_2	PO_4H_3

Die Säuren der Stickstoffgruppe, die drei Atome Wasserstoff enthalten, wie PO_4H_3, AsO_4H_3, AsO_3H_3, werden als *normale* oder *Ortho-Säuren* (*ὀϱϑός*, recht, eigentlich, wahr) bezeichnet. Sie können durch Verlust eines Moleküls Wasser in einbasische Säuren übergehen, die nur 1 Atom Wasserstoff enthalten und *Meta-Säuren* genannt werden (*μετὰ* — Verhältnisswort, das hier eine Zustandsänderung ausdrückt):



PO_4H_3 Orthophosphorsäure	PO_3H Metaphosphorsäure
AsO_3Na_3 Orthoarsenigsaures Natrium	AsO_2Na Metaarsenigsaures Natrium.

Die Metasäuren des Phosphors gehen in wässriger Lösung unter Aufnahme von Wasser leicht in die normalen Orthosäuren über; beim Stickstoff dagegen sind die Orthosäuren weniger beständig und nur in einigen Salzen bekannt. Die gewöhnlichen Säuren und Salze des Stickstoffs gehören der Metareihe an, enthalten also nur ein Atom Wasserstoff (bez. Aequiv. Metall):

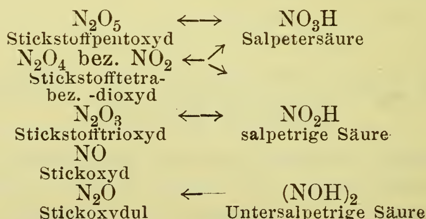


(NO_4H_3) Orthosalpetersäure	NO_3H gew. Salpetersäure
(NO_3H_3) Orthosalpetrige Säure	NO_2H gew. salpetrige Säure.

Durch weiteren Austritt von Wasser entstehen die Säureanhydride (vgl. S. 208).

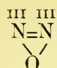
---

1. Sauerstoffverbindungen des Stickstoffs.

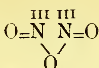


N_2O_5 Stickstoffpentoxyd	⟷	NO_3H Salpetersäure
N_2O_4 bez. NO_2 Stickstofftetra- bez. -dioxyd	←⇄	
N_2O_3 Stickstofftrioxyd	⟷	NO_2H salpetrige Säure
NO Stickoxyd		
N_2O Stickoxydul	←	$(NOH)_2$ Untersalpetrige Säure

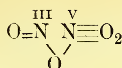
Der chemische Bau dieser Verbindungen kann durch folgende Formeln angedeutet werden:



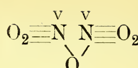
Stickoxydul



Salpetrigsäure-Anhydrid



Salpeter-salpetrigs.-Anhydrid (Tetroxyd)



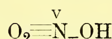
Salpetersäure-Anhydrid



Untersalpetr. Säure



Salpetr. Säure

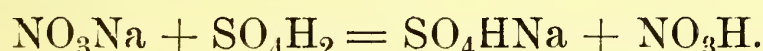


Salpetersäure.

Die Salze der Salpetersäure werden Nitrate, die der salpetrigen Säure Nitrite genannt.

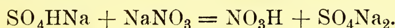
Salpetersäure NO_3H findet sich in der Natur nur in Form von Salzen, als Kali-, Natron- und Kalksalpeter (vergl. diese), die durch Verwesung stickstoffhaltiger organischer Stoffe bei Gegenwart starker Basen und von Bacillus nitrificans entstehen. Als Ammoniaksalz ist sie zuweilen in der Luft enthalten. Die freie Säure entsteht in geringer Menge bei anhaltendem Durchleiten elektrischer Funken durch feuchte Luft, am leichtesten aus einem Gemenge von 5 Raumth. Luft und 6 Raumth. Sauerstoff, was bei billigem elektrischen Strom und billigem Sauerstoff noch technisch von Bedeutung werden kann. Jetzt ist Hauptquelle für Salpetersäure der Chilisalpeter.

Zur Darstellung von Salpetersäure erhitzt man in einer Retorte Kalium- oder Natriumnitrat mit Schwefelsäure, wobei Salpetersäure in die gekühlte Vorlage überdestillirt und saures Natrium- oder Kaliumsulfat hinterbleibt:



$$NO_3Na + SO_4H_2 = SO_4HNa + NO_3H.$$

Wenn man auf 1 Mol. Schwefelsäure 2 Mol. Nitrat anwendet, so wirkt das auch hier zuerst entstehende saure schwefelsaure Salz bei erhöhter Temperatur auf das zweite Molekül Nitrat gemäss folgender Gleichung ein:



$$SO_4HNa + NaNO_3 = NO_3H + SO_4Na_2.$$

Die hierzu nöthige Temperatur ist jedoch so hoch, dass ein Theil der Salpetersäure dabei zerfällt (s. unten).

Völlig wasserfreie Salpetersäure wurde bis jetzt noch nicht erhalten; die höchst konzentrirte Säure (99,8 % NO_3H) ist eine farblose, an der Luft rauchende Flüssigkeit vom spez. Gew. 1,56 bei 0°; bei —47° erstarrt sie krystallinisch. Diese Salpetersäure erleidet schon bei mittlerer Temperatur eine theilweise Zersetzung (ähnlich wie die Schwefelsäure) in Wasser, Sauerstoff und Stickstoffdioxyd NO_2, das sich in der Säure mit gelbbrauner Farbe löst; die farblose Säure färbt sich daher beim Stehen, namentlich im Sonnenlicht,

bald gelb. Bei 86° fängt die Säure unter theilweiser Zersetzung zu sieden an; das zuerst Uebergehende ist durch gelöstes Stickstoffdioxyd gelblich gefärbt, während später farblose wasserhaltige Säure überdestillirt. Vollständig wird die Salpetersäure in Stickstoffdioxyd, Sauerstoff und Wasser zersetzt, wenn man ihre Dämpfe auf etwa 260° erhitzt:

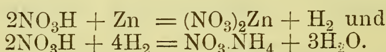


$$2NO_3H = 2NO_2 + H_2O + O.$$

Mit Wasser mischt sich Salpetersäure in jedem Verhältniss. Destillirt man ihre verdünnte wässerige Lösung, so geht anfangs fast reines Wasser über; die Siedetemperatur steigt allmählich; zwischen 120° und 121° destillirt eine Lösung, die 68 % NO_3H enthält und das spez. Gew. 1,414 bei 15° zeigt. Dies ist die gewöhnliche konz. Salpetersäure des Handels. Durch Destillation derselben mit 5 Theilen Schwefelsäure lässt sich fast wasserfreie Salpetersäure erhalten, die durch einen Luftstrom von Stickstoffdioxyd NO_2 zu befreien ist.

Die bei 121° siedende Lösung kann als ein Gemisch von Trihydrat $NO(OH)_3$ mit Pentahydrat $N(OH)_5$ betrachtet werden (s. S. 221 und 230).

Salpetersäure ist eine starke Säure, die mit Ausnahme von Gold und Platin, die Metalle löst oder oxydirt. Auch die meisten Metalloïde, wie Jod, Schwefel, Phosphor, Kohle, werden durch sie in die entsprechenden Säuren übergeführt. Die Salpetersäure ist ein starkes Oxydationsmittel, zerstört die organischen Farbstoffe und entfärbt leicht Indigolösung. Hierbei wird die Salpetersäure selbst in niedrigere Oxydationsstufen des Stickstoffs (NO und NO_2) verwandelt. Durch einige Körper wird Salpetersäure sogar zu Ammoniak reduzirt. Bringt man z. B. Zink in verdünnte Salpetersäure (von 5—6 %), so wird es aufgelöst, ohne dass sich Wasserstoff entwickelt. Der entstehende Wasserstoff wirkt sogleich auf die überschüssige Salpetersäure ein und reduzirt sie zu Ammoniak, das mit Salpetersäure ein Ammoniumsalz bildet; in der Lösung ist daher ausser Zinknitrat noch Ammoniumnitrat enthalten:



$$2NO_3H + Zn = (NO_3)_2Zn + H_2 \text{ und}$$
$$2NO_3H + 4H_2 = NO_3.NH_4 + 3H_2O.$$

Wenn die Salpetersäure weniger verdünnt ist (mehr als 10 % NO_3H enthält), so wird sie durch Zink, wie auch durch andere Metalle, nicht zu Ammoniak, sondern zu den Stickstoffoxyden N_2O, N_2O_3 und N_2O_4 reduzirt; hierbei entstehen um so höhere Oxyde, je stärker die Säure ist.

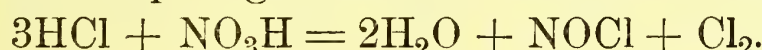
Noch leichter findet die Reduktion der Salpetersäure zu Ammoniak durch naszirenden Wasserstoff in alkalischer Lösung statt. Erwärmt man eine Lösung von salpetersauren Salzen, nachdem sie mit Natron- oder Kalihydrat alkalisch gemacht worden ist, mit Zink-

oder Aluminiumfeile oder Eisenpulver, so wird aller Stickstoff der Salpetersäure in Ammoniak übergeführt ($NO_3H + 4H_2 = NH_3 + 3H_2O$). Bei der Einwirkung von Zinn auf Salpetersäure entsteht neben Ammoniak auch Hydroxylamin (S. 145).

Die Salpetersäure bildet fast ausschliesslich Salze mit 1 Aeq. der Metalle, von der Form NO_3Me (vgl. S. 231); sie werden Nitrate genannt und sind ausnahmslos in Wasser leicht löslich.

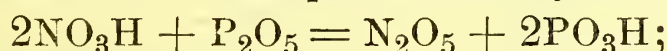
Rothe rauchende Salpetersäure (*Acidum nitricum fumans*) nennt man eine Salpetersäure, die viel Stickstoffdioxyd aufgelöst enthält. Man erhält sie durch Destillation von 2 Mol. Salpeter mit 1 Mol. Schwefelsäure (s. S. 231), oder einfacher durch Destillation der käuflichen konz. Salpetersäure mit konzentrirter Schwefelsäure. Sie hat das spez. Gew. 1,5—1,54 und wirkt noch stärker oxydirend als farblose Salpetersäure.

Ein Gemenge von 1 Volum Salpetersäure und 3 Volumen konzentrirter Salzsäure wird Königswasser genannt, weil es Gold und Platin, die von den ungemischten Säuren nicht angegriffen werden, aufzulösen vermag. Die stark oxydirende Wirkung der Mischung beruht auf der Anwesenheit von freiem, durch Oxydation der Salzsäure entstandenem Chlor und der Chlorverbindung NOCl, die als Chlorid der salpetrigen Säure betrachtet werden kann:



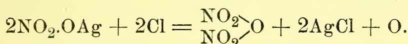
$$3HCl + NO_3H = 2H_2O + NOCl + Cl_2.$$

Salpetersäure-anhydrid N_2O_5, **Stickstoffpentoxyd**, entsteht durch vorsichtiges Erwärmen von Phosphorsäureanhydrid mit Salpetersäure:



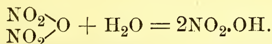
$$2NO_3H + P_2O_5 = N_2O_5 + 2PO_3H;$$

ferner, neben Sauerstoff beim Leiten von Chlor über salpetersaures Silber:



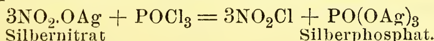
$$2NO_2.OAg + 2Cl = \begin{matrix}NO_2\\NO_2\end{matrix}\!\!>O + 2AgCl + O.$$

Es bildet farblose rhombische Prismen vom Schmelzp. 30° und siedet bei 47° unter theilweiser Zersetzung. Sehr unbeständig; zersetzt sich leicht in Untersalpetersäure N_2O_4 und Sauerstoff und explodirt zuweilen von selbst. Mit Wasser bildet es unter starker Wärmeentwicklung Salpetersäure:



$$\begin{matrix}NO_2\\NO_2\end{matrix}\!\!>O + H_2O = 2NO_2.OH.$$

Nitrylchlorid oder Nitroxylchlorid NO_2Cl, das Chlorid der Salpetersäure (vgl. S. 224), soll durch Vereinigung von Stickstoffdioxyd mit Chlor entstehen, wie auch, nach der allgemeinen Bildungsweise der Säurechloride (S. 223), durch Einwirkung von Fünffach-Chlorphosphor oder Phosphoroxychlorid auf Salpetersäure oder besser deren Silbersalz:

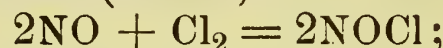


$$\underset{\text{Silbernitrat}}{3NO_2.OAg} + POCl_3 = 3NO_2Cl + \underset{\text{Silberphosphat.}}{PO(OAg)_3}$$

Es soll eine schwere, gelbliche, schon bei +5° siedende Flüssigkeit sein,

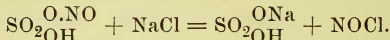
die sich mit Wasser sofort in Salzsäure und Salpetersäure zersetzt. Indessen ist das Bestehen dieser Verbindung durch Versuche von Geuther in Frage gestellt [Ann. Chem. **245** (1888), 98].

Nitrosylchlorid NOCl, das als das Chlorid der salpetrigen Säure NO.OH aufgefasst werden kann, entsteht durch Vereinigung von Stickoxyd (2 Volume) mit Chlor (1 Vol.):



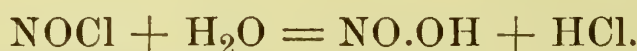
$$2NO + Cl_2 = 2NOCl;$$

durch Einwirkung von Phosphorchlorid PCl_5 auf flüssiges Stickstofftetroxyd N_2O_4; durch Erwärmen der Bleikammerkrystalle (s. S. 238) mit Chlornatrium auf 80—90⁰:



$$SO_2{}^{O.NO}_{OH} + NaCl = SO_2{}^{ONa}_{OH} + NOCl.$$

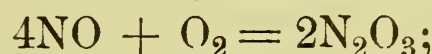
Die entweichenden rothgelben Dämpfe werden durch Abkühlung auf -20^0 zu einer rothen Flüssigkeit vom spez. Gew. 1,416 bei -12^0 verdichtet, die bei $+2^0$ siedet (Geuther). Durch Wasser wird Nitrosylchlorid (als Chlorid der salpetrigen Säure) in Chlorwasserstoff und salpetrige Säure übergeführt:



$$NOCl + H_2O = NO.OH + HCl.$$

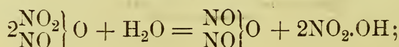
Nitramid $NO_2.NH_2 = {}^{O=}_{O=}N\text{—}NH_2$ oder ${}^{O=}_{HO\text{—}}N = NH$, das Amid der Salpetersäure, wurde von Thiele und Lachmann durch Zersetzung von nitrokarbaminsaurem Kalium — einem in der organischen Chemie zu besprechenden Salze — durch Schwefelsäure gewonnen. Es entsteht auch wenn zu einer Lösung von imidosulfonsaurem Kalium (s. S. 225) in konz. Schwefelsäure Salpetersäure gefügt wird: $NH(SO_3H)_2 + NO_2.OH = NO_2.NH_2 + S_2O_7H_2$. Nitramid krystallisirt aus Ligroïn, worin es schwer löslich ist, in glänzend weissen Blättern. In Aether, Alkohol und Wasser löst es sich leicht. Es schmilzt bei ungefähr 73^0 unter sofortiger Zersetzung in Stickoxydul und Wasser: $NO_2.NH_2 = N_2O + H_2O$. Schon bei gewöhnlicher Temperatur verflüchtigt es sich zum Theil. Besonders empfindlich ist das Nitramid gegen Alkalien: in Berührung mit Natronlauge verpufft festes Nitramid unter Feuererscheinung. Die wässerige Lösung des Nitramids reagirt stark sauer; das Nitramid bildet auch ein, allerdings leicht zersetzliches Quecksilbersalz NO_2NHg. Bei Reduktion des Nitramids entsteht Hydrazin $NO_2.NH_2 + 3H_2 = NH_2.NH_2 + 2H_2O$. Nitramid ist isomer mit der noch zu besprechenden Untersalpetersäure HO—N=N—OH. Vergl. Ann. Chem. 288 (1895) 267; **296** (1897) 95.

Salpetrigsäure-anhydrid N_2O_3, **Stickstofftrioxyd**, bildet sich durch Vereinigung von Stickoxyd (4 Volume) mit Sauerstoff (1 Volum) bei ungefähr -18^0:



$$\underset{4\ Vol.}{4NO} + \underset{1\ Vol.}{O_2} = 2N_2O_3;$$

beim Vermischen von flüssigem Stickstofftetroxyd N_2O_4 mit wenig kaltem Wasser:



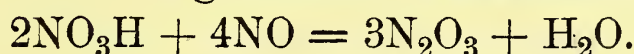
$$2\begin{matrix}NO_2\\NO\end{matrix}\Big\}O + H_2O = \begin{matrix}NO\\NO\end{matrix}\Big\}O + 2NO_2.OH;$$

beim Einleiten von Stickoxyd in flüssiges Stickstofftetroxyd unter -21^0:



$$N_2O_4 + 2NO = 2N_2O_3$$

und von Stickoxyd in kalt gehaltene wasserfreie Salpetersäure:

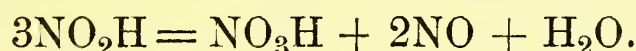


$$2NO_3H + 4NO = 3N_2O_3 + H_2O.$$

Am leichtesten gewinnt man es durch Einwirkung von Salpetersäure auf arsenige Säure As_2O_3; von dem zugleich entstehenden Stickstofftetroxyd N_2O_4 kann es leicht durch fraktionirte Destillation und Kondensation getrennt werden.

Salpetrigsäure-anhydrid ist unter -21^0 eine rein indigoblaue Flüssigkeit. Spez. Gew. 1,449 bei 0^0. Es beginnt bei $3{,}5^0$ zu sieden. Hierbei erleidet es eine Zersetzung; seine Dämpfe bestehen aus einem Gemenge von Stickstofftetroxyd mit Stickoxyd ($N_2O_4 + 2NO$), bei höherer Temperatur aus Stickstoffdioxyd und Stickoxyd ($2NO_2 + 2NO$), (s. o.), die sich beim Abkühlen wieder zu flüssigem Salpetrigsäure-anhydrid vereinigen. Dieses besteht daher nur in flüssigem Zustande; selbst darin beginnt schon bei -21^0 die Dissoziation [Geuther, Ann. Chem. **245** (1888), 96; vgl. auch Lunge und Porschnew, Zeitschr. f. anorg. Chem. 7 (1894), 209].

Mit wenig kaltem Wasser mischt sich Salpetrigsäure-anhydrid, wahrscheinlich indem es salpetrige Säure bildet ($N_2O_3 + H_2O = 2NO_2H$); durch mehr Wasser und in der Wärme wird es unter Bildung von Salpetersäure und Stickoxydgas zersetzt:



$$3NO_2H = NO_3H + 2NO + H_2O.$$

Die **Salpetrige Säure** NO_2H ist im freien Zustande nicht bekannt. Ihre Salze (Nitrite) werden durch Glühen von salpetersauren Salzen gewonnen:



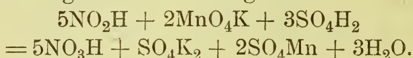
$$NO_3K = NO_2K + O.$$

Die Sauerstoffabgabe wird befördert, wenn man der Schmelze oxydirbare Metalle, wie z. B. Blei, hinzufügt (s. Kalium- und Natriumnitrit). In sehr geringen Mengen finden sich Nitrite in der Luft und in manchen Wässern.

Giebt man zu salpetrigsauren Salzen Schwefelsäure, so entwickeln sich braune Dämpfe, die aus Stickstoffdioxyd NO_2 und Stickoxyd NO bestehen. Man kann annehmen, dass hierbei die zuerst freigemachte salpetrige Säure in Wasser und ihr Anhydrid zerlegt wird, das, wie wir oben gesehen haben, in Stickstoffdioxyd NO_2 und Stickoxyd NO zerfällt. Aehnlich zusammengesetzte rothbraune Dämpfe werden erhalten, wenn man Salpetersäure auf Stärkemehl oder besser auf Arsenigsäure-anhydrid (As_2O_3) einwirken lässt (s. o.).

Bei Anwendung einer Salpetersäure von 1,30 bis 1,35 spez. Gew. entsteht hierbei (nach Lunge) ein Gasgemenge von der Zusammensetzung N_2O_3, während konzentrirte Salpetersäure (1,4—1,5) ein an Dioxyd reiches Gemenge liefert; mit verdünnter Salpetersäure entsteht hauptsächlich Stickoxyd NO neben wenig Dioxyd NO_2.

Die wässerige Lösung der freien salpetrigen Säure wirkt stark oxydirend, scheidet z. B. aus löslichen Jodmetallen freies Jod ab. In einigen anderen Fällen dagegen wirkt sie reduzirend; so wird z. B. die angesäuerte rothe Lösung von Kaliumpermanganat durch salpetrigsaure Salze entfärbt, wobei die salpetrige Säure in Salpetersäure übergeht. In sehr verdünnter wässeriger Lösung findet die Einwirkung nach folgender Gleichung statt:



$$5NO_2H + 2MnO_4K + 3SO_4H_2$$
$$= 5NO_3H + SO_4K_2 + 2SO_4Mn + 3H_2O.$$

Hierdurch lässt sich sowohl freie wie gebundene salpetrige Säure quantitativ bestimmen (s. S. 239).

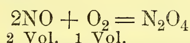
Stickstofftetroxyd N_2O_4 und **Stickstoffdioxyd** NO_2 (früher Untersalpetersäure genannt) Stickstofftetroxyd N_2O_4 besteht nur bei niederen Temperaturen; es erleidet bei steigender Temperatur eine allmähliche Zersetzung in die einfacheren Moleküle des Dioxyds NO_2, die sich beim Abkühlen wieder zu N_2O_4 vereinigen. Wir begegnen hier dem bemerkenswerthen Fall einer schon bei mittlerer Temperatur stattfindenden Dissoziation. Das Tetroxyd N_2O_4 ist farblos, während das Dioxyd NO_2 rothbraun gefärbt ist; mit zunehmender Temperatur wird daher in dem Maasse, als die Moleküle N_2O_4 zerfallen, die Färbung immer dunkler. Aehnliches haben wir beim Schwefeltetrachlorid (S. 120) und Stickstofftrioxyd (S. 235) kennen gelernt.

Stickstofftetroxyd N_2O_4 stellt bei mittlerer Temperatur eine Flüssigkeit vom spez. Gew. 1,49 dar. Auf -20^0 abgekühlt, erstarrt es zu einer farblosen krystallinischen Masse, die bei -12^0 schmilzt. Bei 0^0 wird in Folge der beginnenden Dissoziation die anfangs farblose Flüssigkeit gelb; mit steigender Temperatur nimmt die Färbung an Stärke zu. Bei 22^0 beginnt die Flüssigkeit zu sieden und verwandelt sich in einen gelbbraunen Dampf, der mit steigender Temperatur beständig dunkler wird.

Die theoretische Dampfdichte des Stickstofftetroxyds N_2O_4 beträgt 92,08, die des Dioxyds NO_2 46,04. Bei der Siedetemperatur des flüssigen Körpers, bei 26^0, ist nun die Dampfdichte zu 76 gefunden worden; hieraus berechnet sich, dass bei dieser Temperatur 34,4% der Moleküle N_2O_4 in die Moleküle NO_2 zerfallen sind. Die Dissoziation des Körpers N_2O_4 beginnt demnach bereits im flüssigen Zustande, was auch durch die schon bei 0^0 auftretende gelbe Färbung angedeutet wird. Mit steigender Tem-

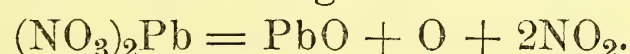
peratur nimmt die Dichte des Dampfes ab, wird endlich bei 150° konstant und beträgt 46. Alsdann sind alle Moleküle N_2O_4 in die einfacheren Moleküle NO_2 zerfallen; bei dieser Temperatur besitzt auch der Dampf die dunkelste Färbung.

Das Stickstofftetroxyd entsteht durch Vereinigung von Stickstoff und Sauerstoff, wenn elektrische Funken durch das Gemisch der trockenen Gase schlagen; ferner von zwei Volumen Stickoxyd mit einem Volum Sauerstoff:



$$\underset{2\ \text{Vol.}}{2NO} + \underset{1\ \text{Vol.}}{O_2} = N_2O_4$$

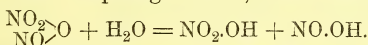
Bequemer erhält man es durch Erhitzen von trockenem salpetersaurem Blei, das hierbei nach folgender Gleichung zerfällt:



$$(NO_3)_2Pb = PbO + O + 2NO_2.$$

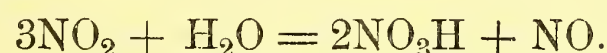
Das entweichende Dioxyd verflüssigt sich in einer gekühlten Vorlage zu Tetroxyd.

Gegen Wasser verhält sich Stickstofftetroxyd je nach dessen Temperatur verschieden. Wir sahen, dass bei der Einwirkung von wenig kaltem Wasser das Tetroxyd in Salpetrigsäureanhydrid und Salpetersäure zerlegt wird (S. 235). Mit überschüssigem kalten Wasser, wie auch mit der wässerigen Lösung eines Alkalis, bildet es Salpetersäure und salpetrige Säure, bez. deren Salze:



$$\begin{matrix} NO_2 \\ NO \end{matrix}\!\!>O + H_2O = NO_2.OH + NO.OH.$$

Beide Reaktionen zeigen deutlich, dass das flüssige Tetroxyd N_2O_4 das gemischte Anhydrid der Salpetersäure und salpetrigen Säure darstellt (s. S. 231), ähnlich wie der Körper Cl_2O_4 das gemischte Anhydrid der Chlorsäure und der chlorigen Säure (S. 202). Mit warmem Wasser dagegen giebt das Tetroxyd Salpetersäure und Stickoxyd — weil unter diesen Bedingungen die salpetrige Säure in Salpetersäure und Stickoxyd zerfällt (s. S. 235). Aehnlich verhält sich das Stickstoffdioxyd:

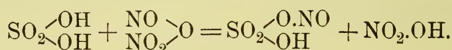


$$3NO_2 + H_2O = 2NO_3H + NO.$$

Stickstofftetroxyd und -dioxyd besitzen stark oxydirende Eigenschaften; viele Körper verbrennen darin; aus löslichen Jodmetallen scheiden sie freies Jod ab.

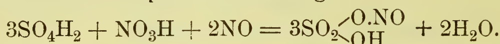
Mehrere Metalle nehmen, wenn sie durch Reduktion ihrer Oxyde mit Wasserstoff frisch dargestellt sind, bei niederer Temperatur grosse Mengen von Stickstoffdioxyd auf, z. B. Kupfer ungefähr das 1000 fache seines Volums. Hierbei entstehen sogenannte „Nitrometalle“. Das Nitrokupfer Cu_2NO_2 ist ein amorpher Körper, der sich mit Wasser unter Bildung von Stickoxyd, Kupfer, Kupfernitrit und -nitrat zersetzt [Berl. Berl. **26** (1893), IV, 361].

Nitrosylschwefelsäure $SO_5NH = SO_2\begin{matrix}\diagup O.NO\\ \diagdown OH\end{matrix}$. Diese Verbindung, auch Nitrosulfonsäure genannt, ist als Zwischenglied bei der Darstellung der Schwefelsäure (vgl. S. 217), wie auch für die analytische Bestimmung der Stickstoffoxyde von Bedeutung. Sie entsteht beim Einleiten von Stickstofftetroxyd in konzentrirte Schwefelsäure:



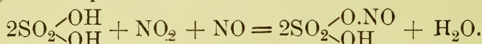
$$SO_2\begin{matrix}\diagup OH\\ \diagdown OH\end{matrix} + \begin{matrix}NO\\ NO_2\end{matrix}\!\!>\!O = SO_2\begin{matrix}\diagup O.NO\\ \diagdown OH\end{matrix} + NO_2.OH.$$

Stickoxyd NO wird durch reine Schwefelsäure nicht aufgenommen, wohl aber durch Salpetersäure-haltige:



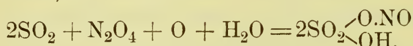
$$3SO_4H_2 + NO_3H + 2NO = 3SO_2\begin{matrix}\diagup O.NO\\ \diagdown OH\end{matrix} + 2H_2O.$$

Daher bildet sich Nitrosylschwefelsäure auch beim Einleiten sog. salpetriger Dämpfe in konz. Schwefelsäure:



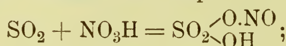
$$2SO_2\begin{matrix}\diagup OH\\ \diagdown OH\end{matrix} + NO_2 + NO = 2SO_2\begin{matrix}\diagup O.NO\\ \diagdown OH\end{matrix} + H_2O.$$

Nitrosylschwefelsäure entsteht auch, wenn Schwefligsäureanhydrid, Stickstofftetroxyd, Sauerstoff und wenig Wasser zusammentreffen (vgl. S. 215):



$$2SO_2 + N_2O_4 + O + H_2O = 2SO_2\begin{matrix}\diagup O.NO\\ \diagdown OH.\end{matrix}$$

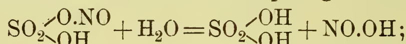
Am leichtesten erhält man sie durch Einleiten von Schwefeldioxyd in stark abgekühlte wasserfreie Salpetersäure:



$$SO_2 + NO_3H = SO_2\begin{matrix}\diagup O.NO\\ \diagdown OH\end{matrix};$$

es entsteht ein dicker Brei, den man auf porösen Thonplatten im Exsikkator trocknen kann.

Nitrosylschwefelsäure bildet eine blättrig- oder körnigkrystallinische, weisse Masse (Bleikammerkrystalle, S. 218); sie schmilzt gegen 73^{0}, indem sie sich in ihr Anhydrid (s. u.), in Schwefelsäure und Stickstoffoxyde zersetzt. An feuchter Luft zerfliesst sie und zerfällt dabei in Schwefelsäure und salpetrige Säure:



$$SO_2\begin{matrix}\diagup O.NO\\ \diagdown OH\end{matrix} + H_2O = SO_2\begin{matrix}\diagup OH\\ \diagdown OH\end{matrix} + NO.OH;$$

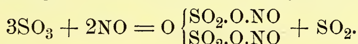
ein Theil der salpetrigen Säure wird hierbei in Salpetersäure und Stickoxyd zerlegt (S. 235).

In konz. Schwefelsäure löst sich die Nitrosylschwefelsäure unverändert auf; die Lösung, nitrose Säure genannt, die auch bei der Schwefelsäurefabrikation im Gay-Lussacthurm entsteht (S. 218), ist sehr beständig, auch wenn sie destillirt wird. Beim Verdünnen mit Wasser bleibt sie unverändert, bis das spez. Gewicht der Lösung 1,55—1,50 (51 bis 48^{0} Bé.) beträgt; alsdann entweichen, namentlich beim Erwärmen, Stickstoffoxyde. Giesst man die nitrose Säure in viel Wasser, so zerfällt

die Nitrosylschwefelsäure in Schwefelsäure und salpetrige Säure, die theilweise weiter in Salpetersäure und Stickoxyd zerlegt wird.

Schüttelt man die nitrose Säure mit Quecksilber, so werden alle Stickstoffoxyde und Stickstoffsäuren unter Bildung von Stickoxyd NO zerlegt — ein Verfahren, das zur Gehaltsbestimmung der nitrosen Säure mittelst des sog. Nitrometers dient. In ähnlicher Weise wirkt schweflige Säure, worauf die denitrirende Wirkung des Gloverthurms beruht (s. S. 217 u. 218).

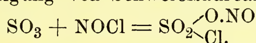
Das Anhydrid der Nitrosylschwefelsäure $S_2N_2O_9 = O\begin{cases}SO_2.O.NO\\SO_2.O.NO\end{cases}$ entsteht, wenn die Säure über ihren Schmelzpunkt erhitzt wird (neben Schwefelsäure, Stickoxyd und Stickstoffdioxyd. In reinem Zustande gewinnt man es durch Sättigen von Schwefelsäureanhydrid mit Stickoxydgas:



$$3SO_3 + 2NO = O\begin{cases}SO_2.O.NO\\SO_2.O.NO\end{cases} + SO_2.$$

Es ist eine krystallinische Masse, die bei 217° schmilzt und gegen 360° unzersetzt siedet. Durch Wasser wird es wie Nitrosylschwefelsäure zersetzt.

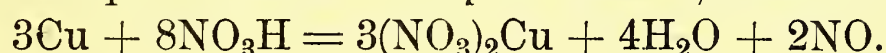
Das Chloranhydrid der Nitrosylschwefelsäure $SNO_4Cl = SO_2\begin{matrix}\nearrow O.NO\\ \searrow Cl\end{matrix}$ entsteht durch Vereinigung von Schwefelsäureanhydrid mit Nitrosylchlorid:



$$SO_3 + NOCl = SO_2\begin{matrix}\nearrow O.NO\\ \searrow Cl.\end{matrix}$$

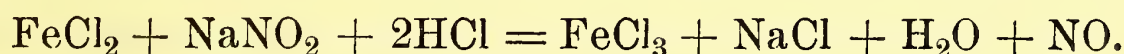
Es bildet weisse Blätter, wird beim Erhitzen in Schwefelsäureanhydrid und Nitrosylchlorid zersetzt und zerfällt mit Wasser in Schwefelsäure, Salzsäure und salpetrige Säure.

Stickoxyd NO bildet sich beim Auflösen verschiedener Metalle in verdünnter Salpetersäure. Man gewinnt es, indem man auf Kupferdrehspähne Salpetersäure vom spez. Gew. 1,2 einwirken lässt:



$$3Cu + 8NO_3H = 3(NO_3)_2Cu + 4H_2O + 2NO.$$

Am besten ist es, dünne Kupferblechstreifen mit einer gesättigten Lösung von Kalisalpeter zu übergiessen und allmählich aus einem Tropftrichter konz. Schwefelsäure hinzuzufügen; auch kann man zu einer salzsauren Lösung von Eisenchlorür oder Eisenvitriol nach und nach eine konz. Lösung von Natriumnitrit fliessen lassen:



$$FeCl_2 + NaNO_2 + 2HCl = FeCl_3 + NaCl + H_2O + NO.$$

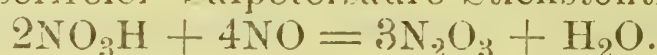
Die Entwicklung tritt schon in der Kälte ein [vergl. Thiele, Ann. Chem. (1889) **253**, 246].

Einen gleichmässigen Strom sehr reinen Stickoxyds erhält man durch Uebergiessen von Quecksilber mit konz. Schwefelsäure, der etwa zwei Prozente Natriumnitrit zugesetzt worden sind [Emich, Monatsh. f. Chem. (1892) XIII, 73]. Ebenso durch Vermischen von Nitritlösung mit einer solchen von Ferrocyankalium und Essigsäure

[Deventer, Berl. Ber. 26 (1893) I, 589]. Es entweicht ein farbloses Gas, das an der Luft sogleich braune Dämpfe bildet, da es sich mit deren Sauerstoff zu Stickstoffdioxyd NO_2 verbindet. Man fängt das Gas erst dann über Wasser auf, wenn es im Apparate farblos geworden, d. h. wenn alle Luft daraus verdrängt ist.

Stickoxyd ist farblos; 1 Liter davon wiegt unter normalen Bedingungen 1,3426 Gramm; seine Gasdichte bleibt auch bei -100^0 unverändert (in Vergleich zu Luft von derselben Temperatur, V. Meyer). Es gehört zu den schwer verdichtbaren Gasen; seine kritische Temperatur beträgt -93^0, der kritische Druck 71 Atmosphären (s. S. 40). Flüssiges Stickoxyd ist farblos; es siedet bei $-153{,}6^0$ und erstarrt bei -167^0 zu einer weissen Masse. In Wasser ist Stickoxyd wenig löslich; es löst sich aber leicht in einer wässerigen Lösung von Eisenoxydulsalz, die dadurch dunkelbraun gefärbt wird; durch Erwärmen wird es aus ihr wieder ausgetrieben.

In Salpetersäure löst sich Stickoxyd leicht auf. Je nach der Stärke der Säure färbt sich die Lösung braun, gelb, grün und blau, indem schliesslich mit wasserfreier Salpetersäure Stickstofftrioxyd gebildet wird:



$$2NO_3H + 4NO = 3N_2O_3 + H_2O.$$

Durch Chamäleonlösung wird Stickoxyd, ähnlich der salpetrigen Säure (S. 236), zu Salpetersäure oxydirt:



$$10NO + 6MnO_4K + 9SO_4H_2 = 10NO_3H + 3SO_4K_2 + 6SO_4Mn + 4H_2O.$$

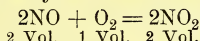
Stickoxyd enthält 53,3 % Sauerstoff und vermag daher die Verbrennung einiger Körper zu unterhalten, aber nur solcher, bei deren Verbrennung Wärme genug frei wird, um den Zerfall von Stickoxyd in Stickstoff und Sauerstoff zu bewirken. Daher fährt Phosphor in Stickoxyd zu brennen fort, während brennender Schwefel, der nur wenig Wärme entwickelt, darin verlischt; ebenso glimmende Kohle; ein lebhaft brennender Holzspahn jedoch brennt darin weiter. Schwenkt man einen mit Stickoxyd gefüllten Zylinder mit einigen Tropfen des leicht verdampfenden Schwefelkohlenstoffs (CS_2) aus, und nähert man dann der Mündung eine Flamme, so verbrennen die Schwefelkohlenstoffdämpfe im Stickoxyd mit ruhiger, hell leuchtender Flamme, die Strahlen von starker chemischer Wirksamkeit aussendet; Kohlenstoff und Schwefel des Schwefelkohlenstoffs verbinden sich hierbei mit dem Sauerstoff des Stickoxydes zu Kohlendioxyd und Schwefeldioxyd.

Stickoxyd ist eine stark endothermische Verbindung (s. S. 244) und daher explosionsfähig (s. S. 19).

Die Wärmemenge, die beim Verbrennen von Phosphor, Kohle oder anderen Stoffen in Stickoxydgas frei wird, ist um 21,5 Kalorien grösser als die beim Verbrennen dieser Körper in Sauerstoff entwickelte. Dies kann nur daraus erklärt werden, dass zur Trennung der Moleküle NO in N und O weniger Wärme nöthig ist, als zur Trennung der zu Molekülen

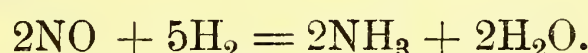
vereinigten Sauerstoffatome — ein weiterer Beweis dafür, dass die Moleküle des Sauerstoffs (wie auch der anderen Elemente aus) Atomen bestehen.

Mit Sauerstoff vereinigt sich Stickoxyd sogleich zu braunen Dämpfen von Stickstoffdioxyd:



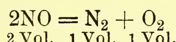
$$\underset{2\text{ Vol.}}{2NO} + \underset{1\text{ Vol.}}{O_2} = \underset{2\text{ Vol.}}{2NO_2}$$

Mit weniger Sauerstoff entsteht Salpetrigsäure-Anhydrid (S. 234). Auch mit Chlor verbindet sich Stickoxyd, und zwar zu Nitrosylchlorid NOCl (S. 234); mit Brom verbindet es sich zu Nitrosylbromid NOBr. In der Rothglühhitze setzt sich Stickoxyd in Stickstoffdioxyd und Stickstoff um. Mit Wasserstoff bildet es bei mässigem Erhitzen Wasser und Stickstoff: $NO + H_2 = N + H_2O$; ein Gemenge beider Gase verbrennt mit weissgrüner Flamme. Leitet man ein Gemenge von Stickoxyd und Wasserstoff über Platinschwamm, so entstehen Wasser und Ammoniak:



$$2NO + 5H_2 = 2NH_3 + 2H_2O.$$

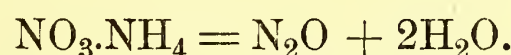
Die volumetrische Analyse des Stickoxydes kann in derselben Weise ausgeführt werden, wie die des Chlorwasserstoffs: durch Erhitzen mit Natrium; vgl. S. 79. Der hierbei freiwerdende Stickstoff nimmt halb soviel Raum ein wie das angewandte Stickoxyd, was folgender Gleichung entspricht:



$$\underset{2\text{ Vol.}}{2NO} = \underset{1\text{ Vol.}}{N_2} + \underset{1\text{ Vol.}}{O_2}$$

Im Stickstoffdioxyd NO_2 erscheint der Stickstoff als vierwerthig, im Stickoxyd NO als zweiwerthig, während er sonst als 3- oder 5-werthig auftritt. Auf die Aehnlichkeit von Stickstoffdioxyd und Chlordioxyd ClO_2 ist bereits früher hingewiesen worden (s. S. 237).

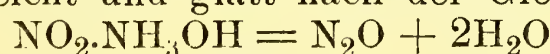
Stickoxydul N_2O bildet sich neben Stickoxyd bei der Einwirkung von Zink oder Zinn auf Salpetersäure vom spez. Gew. 1,1. Am leichtesten erhält man es in reinem Zustande durch Erhitzen von salpetersaurem Ammonium, das von 170^0 an in Wasser und Stickoxydul zerfällt:



$$NO_3.NH_4 = N_2O + 2H_2O.$$

Hierbei entsteht wahrscheinlich vorübergehend auch Nitramid $NO_2.NH_2$, das aber sogleich in Wasser und Stickoxydul zerfällt (s. S. 234). Gegen 240^0 wird die Zersetzung sehr lebhaft und ist manchmal von Explosionen begleitet. Zweckmässig ist es, ein gut getrocknetes Gemisch aequivalenter Mengen von salpetersaurem Natrium und schwefelsaurem Ammonium anzuwenden. Die Reaktion verläuft alsdann von 230^0 an ruhig und ohne Explosionen (Smith).

Bemerkenswerth ist die Bildung von Stickoxydul aus dem mit salpetersaurem Ammonium isomeren salpetrigsaurem Hydroxylamin, das schon in wässeriger Lösung leicht und glatt nach der Gleichung:

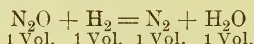


$$NO_2.NH_3OH = N_2O + 2H_2O$$

zerfällt (V. Meyer).

Stickoxydul ist ein farbloses Gas von süsslichem Geschmack und schwachem Geruch. Seine Dichte entspricht der Molekularformel $N_2O = 44{,}08$. Ein Liter davon wiegt unter Normalbedingungen 1,9706 Gramm. In kaltem Wasser ist es ziemlich löslich (1 Volum Wasser löst davon bei 0^0 1,305 Vol.); es muss daher über warmem Wasser oder über Quecksilber aufgefangen werden. Durch Druck und Abkühlung kann es ziemlich leicht zu einer farblosen, beweglichen Flüssigkeit vom spez. Gew. 0,937 verdichtet werden, die unter gewöhnlichem Druck bei $-89{,}8^0$ siedet. Bei schnellem Verdampfen erstarrt das flüssige Stickoxydul zu einer krystallinischen Masse, die bei $-102{,}3^0$ wieder schmilzt. Verdunstet man flüssiges Stickoxydul unter der Luftpumpe, so erniedrigt sich seine Temperatur bis auf -140^0. Kritische Temperatur: $+38{,}8^0$; krit. Druck: 775 Atmosphären (vergl. S. 40).

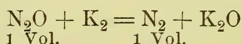
Obgleich Stickoxydul weniger Sauerstoff enthält, als Stickoxyd, so unterhält es doch die Verbrennung vieler Körper leichter als dieses, da es sich leichter in Sauerstoff und Stickstoff spaltet. Ein glimmender Spahn entzündet sich in Stickoxydul wie in Sauerstoff; Phosphor verbrennt darin mit hell leuchtender Flamme, während eine Schwefelflamme, die nur wenig Wärme entwickelt, verlischt. Ein Gemenge gleicher Volume von Stickoxydul und Wasserstoff explodirt, wenn auch schwächer wie Knallgas:



$$\underset{1\ \text{Vol.}}{N_2O} + \underset{1\ \text{Vol.}}{H_2} = \underset{1\ \text{Vol.}}{N_2} + \underset{1\ \text{Vol.}}{H_2O}$$

Von Sauerstoff, dem es mithin sehr ähnlich ist, unterscheidet sich Stickoxydul dadurch, dass es mit Stickoxyd gemengt keine braunen Dämpfe bildet. Mit Sauerstoff vermag es sich nicht zu vereinigen. Leitet man Stickoxydul durch eine glühende Röhre, so zerfällt es in Stickstoff und Sauerstoff. In geringer Menge eingeathmet, erzeugt es einen rauschartigen Zustand; es ist daher L a c h- oder L u s t g a s genannt worden.

Die Volum-Zusammensetzung des Stickoxyduls lässt sich auf die nämliche Weise erschliessen, wie die des Stickoxyds, indem man in einem bestimmten Volum des Gases Kalium erhitzt. Man findet hierbei, dass aus einem Volum Stickoxydul das gleich grosse Volum Stickstoff entsteht — wie das den Molekularformeln entspricht;



$$\underset{1\ \text{Vol.}}{N_2O} + K_2 = \underset{1\ \text{Vol.}}{N_2} + K_2O$$

Untersalpetrige Säure $N_2O_2H_2 = HO-N{=}N-OH$. Auf der bis zum Ammoniak reichenden Stufenleiter der Reduktionsprodukte der Salpetersäure:



$$NO_3H, \quad NO_2H, \quad (NOH)_2 \quad NH_2OH \quad NH_3$$

steht die untersalpetrige Säure zwischen der salpetrigen Säure und dem Hydroxylamin. Dementsprechend kann sie 1) durch Reduktion der Salpeter- und salpetrigen Säure, 2) durch Oxydation des Hydroxylamins und 3) durch Vereinigung von salpetriger Säure und Hydroxylamin unter Austritt von Wasser erhalten werden. Die Reduktion salpetersaurer oder salpetrigsaurer Salze wird mit Hülfe von Natriumamalgam und auch durch Elektrolyse bewirkt; die Oxydation von Hydroxylamin in wässriger Lösung durch verschiedene Metalloxyde, am besten durch Quecksilberoxyd: $2NH_2OH + 2HgO = HON{=}NOH + 2H_2O + 2Hg$. Um nach Art 3) untersalpetrige Säure zu erhalten, lässt man z. B. Hydroxylaminsulfat und Natriumnitrit auf einander wirken; hierbei bildet sich Natriumsulfat und salpetrigsaures Hydroxylamin: $2NaNO_2 + SO_4(NH_4O)_2 = SO_4Na_2 + 2NO_2.NH_4O$, das sich der Hauptmenge nach in Wasser und Stickoxydul (s. S. 241), zum kleinen Theil aber auch in Wasser und untersalpetrige Säure spaltet: $HONH_2 + ON.OH = HON{=}NOH + H_2O$. Nach D i v e r s entsteht untersalpetrigsaures Kalium in guter Ausbeute beim Kochen von hydroxylaminsulfonsaurem Kalium (s. S. 225) mit Kalilauge: $2NH(OH)SO_3K + 4KOH = N_2O_2K_2 + 2K_2SO_3 + 4H_2O$. Durch Neutralisiren der auf die eine oder andere Art gewonnenen Hyponitritlösung mit Essigsäure und Zusatz von salpetersaurem Silber erhält man das S i l b e r s a l z $N_2O_2Ag_2$ als hellgelbes amorphes Pulver, das sich gegen 100^0 langsam, über 110^0 unter heftiger Explosion zersetzt. Durch starke Schwefelsäure wird aus ihm Stickoxydul entbunden.

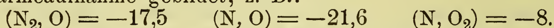
Untersalpetrige Säure lässt sich in aetherischer Lösung dadurch erhalten, dass man ihr Silbersalz in eine Lösung trocknen Chlorwasserstoffs in trocknem Aether nach und nach und schliesslich im Ueberschuss einträgt. Durch Verdunsten der aetherischen Lösung im Vakuum hinterbleibt die freie untersalpetrige Säure in Krystallblättchen. Sie explodirt sehr leicht — bei Berührung mit festem Kalihydrat unter Feuererscheinung. An der Luft zerfliesst sie; in Alkohol ist sie sehr leicht, in Benzol und in Chloroform leicht löslich. In wässriger Lösung ist sie beständiger wie in festem Zustande; doch auch darin zerfällt sie leicht in Stickoxydul und Wasser: $N_2O_2H_2 = N_2O + H_2O$. Sie verhält sich demnach zu Stickoxydul wie Salpetersäure zu Stickstoffpentoxyd, salpetrige Säure zu Stickstofftrioxyd; doch nimmt Stickoxydul Wasser nicht wieder auf, verhält sich also nicht wie das wahre Anhydrid der untersalpetrigen Säure. Beim Neutralisiren ihrer wässrigen Lösung mit Natron bildet sich das saure Salz N_2O_2HNa, das sehr schnell in Natron und Stickoxydul zerfällt: $N_2O_2HNa = N_2O + NaOH$. Aus Jodkalium scheidet die frischbereitete Lösung der Säure erst nach einiger Zeit Jod ab, weil sie sich sehr langsam und auch nur in sehr geringem Grade in salpetrige Säure und Ammoniak zersetzt: $3N_2O_2H_2 = 2N_2O_3 + 2NH_3$. Chamäleonlösung wird durch sie entfärbt, wobei sie in Salpetersäure übergeht.

Die Molekulargrösse der untersalpetrigen Säure ergiebt sich aus der Dampfdichte ihres Aethylesters $N_2O_2(C_2H_5)_2$, die Z o r n festgestellt hat, ebenso aus dem Molekulargewicht des Benzylesters $N_2O_2(C_7H_7)_2$ nach Bestimmungen von H a n t z s c h und K a u f m a n n.

Untersalpetrige Säure ist isomer mit Nitramid (s. S. 234).

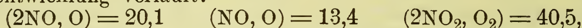
Vergl. hierzu die Arbeiten von H a n t z s c h und Mitarbeitern Ann. Chem. **292** (1896) 317; **299** (1898) 94; D i v e r s, ebenda **295** (1897) 366; ferner K i r s c h n e r, Zeitschrft. f. anorg. Chem. **16** (1898) 424.

Die thermochemischen Verhältnisse der Sauerstoffverbindungen des Stickstoffs entsprechen deren chemischer Natur. Die Stickstoffoxyde sind endothermische Verbindungen, d. h. sie werden aus den Elementen unter Wärmeaufnahme gebildet; z. B.:



$$(N_2, O) = -17,5 \qquad (N, O) = -21,6 \qquad (N, O_2) = -8.$$

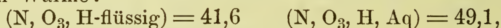
Dem entsprechend können die Stickstoffoxyde aus den Elementen nicht ohne Energiezufuhr gebildet werden. Geht man vom Stickoxyde NO aus, so findet man, dass die Bildung der höheren Oxyde aus ihm unter starker Wärmeentwicklung verläuft:



$$(2NO, O) = 20,1 \qquad (NO, O) = 13,4 \qquad (2NO_2, O_2) = 40,5,$$

während bei der Umwandlung von Stickoxydul in Stickoxyd Wärme gebunden wird: $(N_2O, O) = -25,4$. Vergl. J. Thomsen, Thermochem. Untersuchungen, IV, 314.

Bei der Bildung der Salpetersäure aus den Elementen entwickelt sich dagegen Wärme:



$$(N, O_3, H\text{-flüssig}) = 41,6 \qquad (N, O_3, H, Aq) = 49,1,$$

was ihrer relativen Beständigkeit entspricht.

Verbindungen von Stickstoff mit Schwefel.

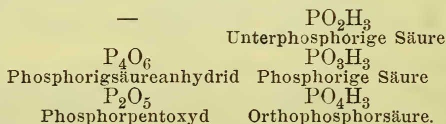
Es sind deren zwei bekannt; die eine, Stickstoffsulfid, entspricht ihrer Zusammensetzung nach einem vervierfachten Stickoxyd: N_4S_4, die andere, Stickstoffpentasulfid, dem Salpetersäureanhydrid: N_2O_5.

Stickstoffsulfid N_4S_4 entsteht bei Einwirkung von trocknem Ammoniak auf Benzollösungen von Schwefeldichlorid: $4NH_3 + 6SCl_2 = N_4S_4 + 12HCl + S_2$. Es besteht aus orangerothen Nadeln, die bei 178^0 schmelzen; es verpufft bei stärkerem Erhitzen ebenso wie durch Stoss. Sein Molekulargewicht ist nach Methoden festgestellt worden, die später, unter: Lösungen, besprochen werden sollen.

Stickstoffpentasulfid N_4S_5 bildet sich in verwickelter Reaktion, wenn Stickstoffsulfid mit Schwefelkohlenstoff in geschlossenem Rohr gegen 100^0 erhitzt wird. Es ist eine tiefrothe Flüssigkeit, nur in dünnen Schichten mit blutrother Farbe durchsichtig; leicht beweglich, Glas nicht benetzend; bei 18^0 vom spez. Gew. 1,90. In der Kälte erstarrt das Pentasulfid zu einer dem Jod ähnelnden Masse, die bei 10^0 wieder schmilzt. Es riecht ähnlich wie Jod und zugleich süsslich. Es löst sich nicht in Wasser, wohl aber in organischen Lösungsmitteln. Die Lösungen sind beständiger wie das reine Pentasulfid, das sehr leicht in seine Elemente zerfällt. Durch kochendes Wasser, alkalische Laugen, auch durch Schwefelwasserstoff wird Pentasulfid leicht zersetzt, unter Bildung von Ammoniak und Abscheidung von Schwefel. Vergl. Zeitschrft. f. anorg. Chem. **13** (1897) 200.

---

2. Sauerstoffverbindungen des Phosphors.



—	PO_2H_3 Unterphosphorige Säure
P_4O_6 Phosphorigsäureanhydrid	PO_3H_3 Phosphorige Säure
P_2O_5 Phosphorpentoxyd	PO_4H_3 Orthophosphorsäure.

Einige sauerstoffarme Oxyde, wie das Tetroxyd P_2O_4 und Phosphoroxydul P_2O (s. S. 247) sind noch nicht genau untersucht.

Von der Orthophosphorsäure leiten sich folgende zwei Anhydridsäuren ab:

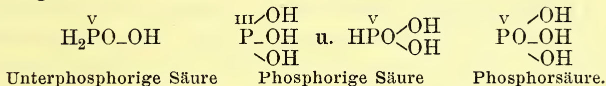
PO_3H Metaphosphorsäure

$P_2O_7H_4$ Pyrophosphorsäure.

Die Orthophosphorsäure giebt ferner mit der phosphorigen Säure eine Anhydridsäure:

$P_2O_6H_4$ Unterphosphorsäure.

Der chemische Bau dieser Verbindungen wird durch folgende Formeln ausgedrückt:

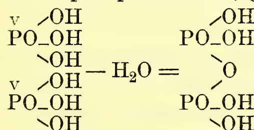


Unterphosphorige Säure Phosphorige Säure Phosphorsäure.

In der unterphosphorigen Säure sind zwei Atome Wasserstoff unmittelbar mit dem 5-werthigen Phosphor verbunden, während das dritte Wasserstoffatom mit einem Atom Sauerstoff eine Hydroxylgruppe bildet. Nur dieses Wasserstoffatom wird bei der Einwirkung von Basen leicht durch Metalle ersetzt; daher ist die unterphosphorige Säure eine einbasische Säure. Die phosphorige Säure tritt in ihren Abkömmlingen, ähnlich wie die schweflige und arsenige Säure (s. S. 210 u. 254) in zwei Formen auf; in den Salzen enthält sie wahrscheinlich ein Atom Wasserstoff an Phosphor gebunden und zwei Hydroxylgruppen; sie ist daher zweibasisch. Vergl. Michaelis u. Becker, Berl. Ber. **30** (1897) 1003. Die Phosphorsäure endlich bildet drei Reihen von Salzen und wir nehmen daher in ihr drei Hydroxylgruppen an. Durch Austritt eines Moleküls Wasser aus der Phosphorsäure entsteht die Metaphosphorsäure — ein Anhydrid, das zugleich als einbasische Säure wirkt, demnach noch eine Hydroxylgruppe enthält:

$\overset{v}{P}O_2$–OH Methaphosphorsäure.

Entzieht man zwei Molekülen Phosphorsäure ein Molekül Wasser, so entsteht die Pyro- oder Diphosphorsäure (vgl. S. 220):

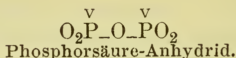


2 Mol. Phosphorsäure 1. Mol Pyrophosphorsäure.

Die Pyrophosphorsäure ist, dieser Formel entsprechend, eine vierbasische Säure. In gleicher Weise entsteht die Unterphosphorsäure aus je einem Molekül Orthophosphorsäure und phosphoriger Säure $P(OH)_3$.

Werden endlich aus zwei Molekülen der Phosphorsäure alle

Wasserstoffatome in Form von Wasser ausgeschieden, so entsteht das Anhydrid:

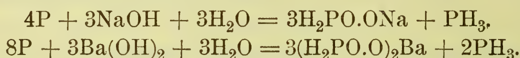


$$\overset{V}{O_2P}\!-\!O\!-\!\overset{V}{PO_2}$$

Phosphorsäure-Anhydrid.

Die Salze der Phosphorsäure werden Phosphate, die der phosphorigen Säure Phosphite, die der unterphosphorigen Säure Hypophosphite genannt.

Unterphosphorige Säure PO_2H_3. Erwärmt man eine konzentrirte Lösung von Aetznatron oder Aetzbaryt mit gelbem Phosphor, so entweicht Phosphorwasserstoff (S. 154); die Lösung enthält ein Salz der unterphosphorigen Säure:



$$4P + 3NaOH + 3H_2O = 3H_2PO.ONa + PH_3.$$
$$8P + 3Ba(OH)_2 + 3H_2O = 3(H_2PO.O)_2Ba + 2PH_3.$$

Die freie Säure lässt sich aus dem Baryumsalze durch Schwefelsäure abscheiden; man filtrirt die wässerige Lösung der Säure von dem unlöslichen Baryumsulfat ab und konzentrirt sie unter der Luftpumpe. Unterphosphorige Säure ist eine farblose, dicke stark saure Flüssigkeit. Unter 0^0 erstarrt sie zuweilen zu grossen, weissen Blättern, die bei $+17{,}4^0$ schmelzen. In der Wärme zersetzt sie sich unter Aufschäumen in Phosphorwasserstoff und Phosphorsäure:



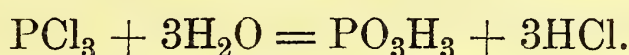
$$2PO_2H_3 = PH_3 + PO_4H_3.$$

Die Säure vermag leicht Sauerstoff aufzunehmen, indem sie in Phosphorsäure übergeht; sie wirkt daher als starkes Reduktionsmittel. Sie reduzirt Schwefelsäure zu Schwefeldioxyd und selbst zu Schwefel. Aus den Lösungen mancher Metallsalze scheidet sie Metall aus; aus Kupfersulfatlösung fällt sie Kupferwasserstoff Cu_2H_2.

Die unterphosphorige Säure ist einbasisch $H_2PO.OH$ (s. S. 295). Ihre Salze sind in Wasser leicht löslich; sie nehmen Sauerstoff aus der Luft auf und gehen in phosphorsaure Salze über. In trockenem Zustand erhitzt, verwandeln sie sich unter Entwicklung von Phosphorwasserstoff und Wasserstoff in Salze der Pyro- und Metaphosphorsäure; einige hinterlassen auch Phosphormetall. Durch naszirenden Wasserstoff wird die unterphosphorige Säure zu Phosphorwasserstoff reduzirt.

Phosphorige Säure PO_3H_3 bildet sich zugleich mit Phosphorsäure und Unterphosphorsäure bei der langsamen Oxydation von

Phosphor an feuchter Luft. Bequemer wird sie durch Zersetzen von Phosphortrichlorid mit Wasser erhalten:



$$PCl_3 + 3H_2O = PO_3H_3 + 3HCl.$$

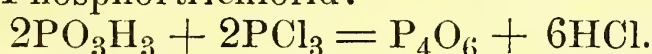
Durch Verdunsten der so erhaltenen Lösung unter der Luftpumpe erhält man die phosphorige Säure als eine farblose Krystallmasse, die in Wasser leicht löslich ist und an feuchter Luft zerfliesst Sie schmilzt bei 70 ^{0} und zersetzt sich beim weiteren Erhitzen in Phosphorwasserstoff und Phosphorsäure:



$$4PO_3H_3 = PH_3 + 3PO_4H_3.$$

Phosphorige Säure nimmt leicht Sauerstoff auf und geht in Phosphorsäure über. Sie wirkt daher stark reduzirend und fällt aus manchen Metallsalzen die freien Metalle. Auch durch die Halogene und durch den Sauerstoff der Luft wird sie bei Gegenwart von Wasser zu Phosphorsäure oxydirt. Die phosphorige Säure ist zweibasisch (s. S. 245) und bildet demgemäss zwei Reihen Salze, worin 1 Atom oder 2 Atome Wasserstoff durch Metalle ersetzt sind*). Die Phosphite oxydiren sich nicht an der Luft, wohl aber durch starke Oxydationsmittel. Beim Erhitzen zerfallen die meisten davon in Wasserstoff, pyrophosphorsaures Salz und Phosphormetall. Durch naszirenden Wasserstoff wird auch die phosphorige Säure zu Phosphorwasserstoff reduzirt — ein Umstand, der beim Nachweis von Phosphorvergiftungen von Wichtigkeit werden kann.

Phosphorigsäureanhydrid, auch als Phosphortrioxyd gemäss der alten Formel P_2O_3 bezeichnet, nach Untersuchungen von Thorpe und Tutten (1892) P_4O_6, entsteht beim Leiten von trockener Luft über schwach erhitzten Phosphor oder auch beim schwachen Erhitzen von phosphoriger Säure mit Phosphortrichlorid:



$$2PO_3H_3 + 2PCl_3 = P_4O_6 + 6HCl.$$

Es stellt eine weisse, flockige Masse oder farblose Nadeln dar; es schmilzt bei 22,5 ^{0}, sublimirt leicht und siedet in einer Stickstoffatmosphäre bei 173 ^{0}. Die Dichte des Dampfes entspricht der Formel P_4O_6. Bei 400 ^{0} zerfällt es in Phosphor und Phosphortetraoxyd P_2O_4, welches krystallisirt. Mit Wasser zersetzt es sich in verwickelter Weise.

Phosphorsäure PO_4H_3, oder **Orthophosphorsäure**, bildet sich beim Auflösen von Phosphorpentoxyd (S. 250) in heissem Wasser und beim Zersetzen von Phosphorpentachlorid oder Phosphoroxychlorid ($POCl_3$) mit Wasser (vgl. Seite 251). Man gewinnt sie durch

---

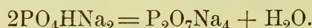
*) Man nimmt daher für die phosphorige Säure die Strukturformel $HPO(OH)_2$ an. Es scheint aber, wenigstens in Verbindungen, noch eine andere phosphorige Säure der symmetrischen Formel $P(OH)_3$ zu bestehen (vergl. S. 245 u. 248).

Zersetzen von Knochenasche $(PO_4)_2Ca_3$ mit Schwefelsäure, oder durch Oxydation von gelbem Phosphor mit Salpetersäure und Eindampfen der Lösungen. Wasserfreie Phosphorsäure bildet farblose, harte, prismatische Krystalle, die an der Luft leicht zu einer dicken, stark sauren Flüssigkeit zerfliessen.

Die Phosphorsäure bildet drei Reihen von Salzen: primäre (z. B.: PO_4H_2K) sekundäre (PO_4HK_2) und tertiäre (PO_4K_3). Auch nach der Zahl der durch Metall ersetzten Wasserstoffatome lassen sie sich bezeichnen: Monokaliumphosphat PO_4H_2K, Dikaliumphosphat PO_4HK_2, Trikaliumphosphat PO_4K_3. Die Salze der beiden ersten Reihen enthalten noch Wasserstoff, der durch Metall vertretbar ist, sind also als saure zu bezeichnen, die der dritten Reihe dagegen als neutrale; ihr Verhalten gegen Lackmus stimmt jedoch damit nicht überein (s. u. Natriumphosphat).

Die tertiären Phosphate sind, mit Ausnahme der Salze der Alkalien, in Wasser unlöslich. Die löslichen Phosphate geben mit einer Lösung von Silbernitrat (NO_3Ag) einen gelben Niederschlag von Silberphosphat PO_4Ag_3.

Pyrophosphorsäure $P_2O_7H_4$ (chem. Bau s. Seite 245) entsteht, wenn Phosphorsäure so lange auf ungefähr 260° erhitzt wird, bis eine durch wässeriges Ammoniak neutralisirte Probe mit Silbernitrat nicht mehr eine gelbe, sondern eine rein weisse Fällung giebt. Ihr Natriumsalz erhält man leicht durch Glühen von Dinatriumphosphat:

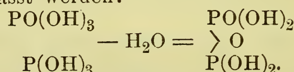


$$2PO_4HNa_2 = P_2O_7Na_4 + H_2O.$$

Ebenso andere Salze durch Erhitzen der entsprechenden primären Orthophosphate. Pyrophosphorsäure ist eine krystallinische, in Wasser leicht lösliche Masse. In Lösung nimmt sie bei gewöhnlicher Temperatur langsam, in der Wärme aber sehr schnell Wasser auf und geht, wie alle wahren Anhydride, in die entsprechende Säure — in Orthophosphorsäure über.

Die Pyrophosphorsäure ist vierbasisch. Ihre Salze sind sehr beständig und verändern sich beim Kochen mit Wasser nicht; mit verdünnten Säuren erwärmt, gehen sie in die Salze der Orthophosphorsäure über. Die löslichen Salze geben mit Silbernitrat einen weissen Niederschlag von Silberpyrophosphat $P_2O_7Ag_4$.

Unterphosphorsäure $P_2O_6H_4$. Die sog. Unterphosphorsäure kann als eine Anhydridsäure zwischen Phosphorsäure und symmetrischer phosphoriger Säure aufgefasst werden:

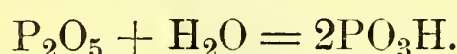


$$\begin{matrix} PO(OH)_3 & & PO(OH)_2 \\ & - H_2O = & \rangle O \\ P(OH)_3 & & P(OH)_2. \end{matrix}$$

Sie entsteht, wie Salzer 1877 nachwies, neben phosphoriger Säure und Phosphorsäure, bei der langsamen Oxydation von feuchtem Phosphor an

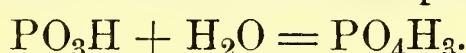
der Luft; durch ihr schwerlösliches Natriumsalz $P_2O_6Na_2H_2 + 6H_2O$ kann sie von den beiden anderen Säuren getrennt werden. Durch Versetzen der Lösung des Natriumsalzes mit einer Bleisalzlösung gewinnt man das unlösliche unterphosphorsaure Blei $P_2O_6Pb_2$. Leichter erhält man das Silbersalze der Unterphosphorsäure durch Oxydation von Phosphor mit Salpetersäure bei Gegenwart von Silbernitrat. Die aus dem Silber- oder Bleisalze durch Schwefelwasserstoff abgeschiedene freie Unterphosphorsäure ist in verdünnter Lösung ziemlich beständig und kann unter 30⁰ zu einem Syrup eingedunstet werden. Bei höherer Temperatur, besonders bei Gegenwart von Salzsäure oder Schwefelsäure, zerfällt sie in Phosphorsäure und phosphorige Säure. Ungleich der phosphorigen Säure wirkt sie auf Metallsalze nicht reduzirend, wird aber durch Kaliumpermanganat zu Phosphorsäure oxydirt. [Salzer, Ann. Chem. (1892) **211**, 1. Ueber eine bequeme Art der Darstellung vergl. auch Zeitschrift f. anorg. Chem. **6** (1894) 132.]

Metaphosphorsäure PO_3H oder $PO_2.OH$, bildet sich beim Erhitzen der Ortho- oder Pyrophosphorsäure auf 300⁰. Eine Lösung von ihr erhält man durch Auflösen von Phosphorpentoxyd in kaltem Wasser:



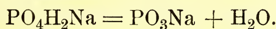
$$P_2O_5 + H_2O = 2PO_3H.$$

Sie bildet eine glasartige durchsichtige Masse (*Acidum phosphoricum glaciale*), die aber gewöhnlich weniger Wasserstoff enthält, als der Formel PO_3H entspricht, also wohl Anhydrid enthält. In der Hitze schmilzt sie und verflüchtigt sich schliesslich unzersetzt. Sie zerfliesst an der Luft und löst sich leicht in Wasser. (Die käufliche glasartige Phosphorsäure enthält oft Natrium- und Magnesiumphosphat und löst sich dann nur schwierig in Wasser.) Die Lösung koagulirt Eiweisslösung, wodurch sich die Metaphosphorsäure von der Ortho- und Pyrophosphorsäure unterscheidet. In wässeriger Lösung geht Metaphosphorsäure bei gewöhnlicher Temperatur allmählich, beim Sieden aber rasch in Orthophosphorsäure über:



$$PO_3H + H_2O = PO_4H_3.$$

Die Metaphosphorsäure ist einbasisch. Ihre Salze, Metaphosphate genannt, werden leicht durch Glühen der primären Salze der Orthophosphorsäure erhalten:



$$PO_4H_2Na = PO_3Na + H_2O.$$

Beim Kochen ihrer wässerigen Lösungen gehen diese Salze in primäre Salze der Orthophosphorsäure über. Mit Silbernitrat geben die löslichen Salze einen weissen Niederschlag von PO_3Ag.

Ausser den gewöhnlichen Salzen der Metaphosphorsäure giebt es noch damit polymere, die sich von polymeren Metaphosphorsäuren $P_2O_6H_2$, $P_3O_9H_3$, $P_4O_{12}H_4$ u. s. w. ableiten. Beim Kochen ihrer Lösungen gehen alle diese Salze in primäre Orthophosphate über. Vergl. Tammann, Journ. prakt. Chem. **45** (1892) 417.

Phosphorsäureanhydrid P_2O_5, oder **Phosphorpentoxyd**, ent-

steht beim Verbrennen von Phosphor in einem Strom von trocknem Sauerstoff oder trockener Luft.

Die Entstehung von Phosphorpentoxyd lässt sich wie folgt zeigen: In einen gläsernen Ballon (Fig. 65) führt ein weites Glasrohr, das oben durch einen Stopfen verschliessbar ist; unter dem anderen Ende befindet sich ein eisernes Schälchen, worin Phosphor verbrannt wird. Die zur Verbrennung nöthige Luftmenge wird vermittelst eines Aspirators durch den Ballon gesaugt; um sie vollständig zu trocknen, lässt man sie zuerst durch eine Péligot'sche Röhre streichen, die mit Schwefelsäure befeuchtete

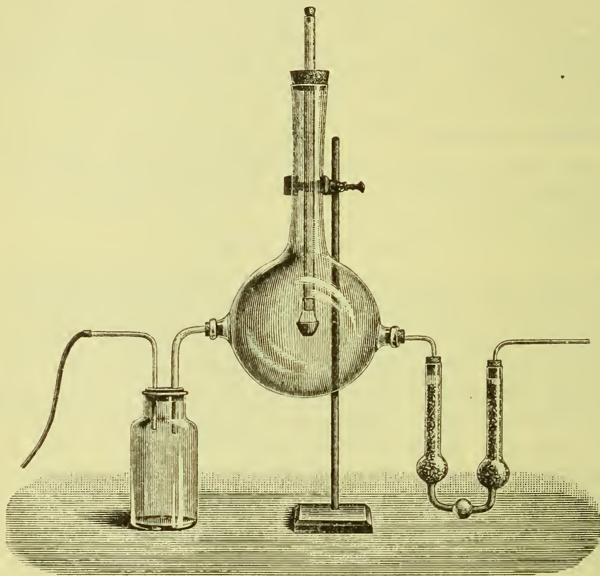


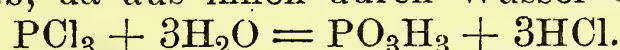
Fig. 65.

Bimsteinstücke enthält. Nachdem der Phosphor verbrannt ist, wirft man durch die Röhre von neuem Phosphorstückchen auf das Schälchen und verschliesst dann sogleich die obere Oeffnung. Das Phosphorpentoxyd sammelt sich theils im Ballon, theils in der vorgelegten Flasche an.

Phosphorsäureanhydrid ist eine weisse, voluminöse, flockige Masse. Es zieht sehr lebhaft Feuchtigkeit an und zerfliesst an der Luft. In kaltem Wasser löst es sich unter Zischen zu Metaphosphorsäure. Es dient als Trockenmittel für Gase und zur Wasserentziehung bei chemischen Reaktionen, z. B. der Darstellung von Säureanhydriden aus Säuren (s. S. 233).

Phosphorsäureanhydrid enthält gewöhnlich noch sauerstoffärmere Phosphorverbindungen; um es davon zu befreien, muss man es im Sauerstoffstrom über glühenden Platinschwamm sublimiren lassen.

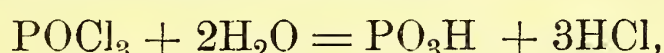
Chloride der Säuren des Phosphors. Die Seite 157—158 erwähnten Halogenverbindungen des Phosphors können als die Chloride der phosphorigen und der Phosphorsäure betrachtet werden (vgl. S. 221). Phosphorchlorür PCl_3, -bromür PBr_3 und -jodür PJ_3 leiten sich von der phosphorigen Säure ab, da aus ihnen durch Wasser diese Säure entsteht:



$$PCl_3 + 3H_2O = PO_3H_3 + 3HCl.$$

Phosphorpentachlorid PCl_5 und Phosphorpentabromid sind als Chlorid bez. Bromid des normalen Hydroxyds $P(OH)_5$, der wirklichen Orthophosphorsäure aufzufassen, das allerdings in freiem Zustande nicht erhalten worden ist (vergl. bei Calciumphosphat).

Als Chlorid der uns bekannten Orthophosphorsäure $PO(OH)_3$ ist das **Phosphoroxychlorid** $POCl_3$ zu betrachten, eine farblose, an feuchter Luft stark rauchende Flüssigkeit vom spez. Gew. 1,68 bei 15°. Es erstarrt beim Abkühlen und schmilzt dann bei —1,5°. Es siedet bei 107° ohne Zersetzung; seine Dampfdichte entspricht der Molekularformel $OPCl_3 = 153{,}0$. Mit Wasser zersetzt es sich in Meta- oder Orthophosphorsäure und Salzsäure:

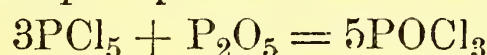


$$POCl_3 + 2H_2O = PO_3H + 3HCl,$$



$$POCl_3 + 3H_2O = PO_4H_3 + 3HCl.$$

Man gewinnt Phosphoroxychlorid, indem man Phosphorpentachlorid mit wenig Wasser zersetzt (s. oben) oder an feuchter Luft allmählich zerfliessen lässt. Zweckmässiger erhält man es durch Destillation von Phosphorpentachlorid mit Phosphorsäureanhydrid:



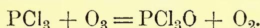
$$3PCl_5 + P_2O_5 = 5POCl_3$$

oder mit krystallisirter Borsäure (6 Th. mit 1 Th.):



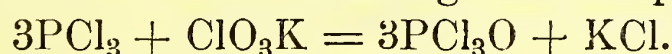
$$3PCl_5 + 2BO_3H_3 = 3POCl_3 + B_2O_3 + 6HCl.$$

Sehr bemerkenswerth ist die Bildung von Phosphoroxychlorid durch Vereinigung von Phosphorchlorür mit Sauerstoff, wenn man durch das Chlorür ozonisirte Luft leitet.



$$PCl_3 + O_3 = PCl_3O + O_2.$$

In entsprechender Weise wirkt auch Kaliumchlorat (ClO_3K) sehr heftig auf Phosphorchlorür unter Bildung von Phosphoroxychlorid ein:

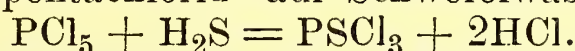


$$3PCl_3 + ClO_3K = 3PCl_3O + KCl.$$

Dem Phosphoroxychlorid entspricht das

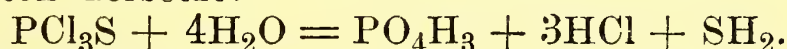
Phosphorsulfochlorid $PSCl_3$. Es entsteht durch Vereinigung von Phosphortrichlorid mit Schwefel beim Erhitzen auf 130°; ferner durch Einwirkung von Phosphorpentachlorid auf Schwefelwasserstoff oder einige Schwefelmetalle: $PCl_5 + H_2S = PSCl_3 + 2HCl$.

Eine farblose Flüssigkeit vom spez. Gew. 1,6, die bei 124—125° siedet, an der Luft raucht und sich mit Wasser in Phosphorsäure, Salzsäure und Schwefelwasserstoff zersetzt:



$$PCl_3S + 4H_2O = PO_4H_3 + 3HCl + SH_2.$$

Auch die Chloride PO_2Cl und $P_2O_3Cl_4$, die der Meta- und Pyrophosphorsäure entsprechen, sind dargestellt worden. Vergl. Chem. Centralbl. 1897, II, 14.



Verbindungen des Phosphors mit Schwefel.

Mit Schwefel bildet Phosphor eine Anzahl von Verbindungen, die durch Zusammenschmelzen von Phosphor mit Schwefel erhalten werden. Da die Vereinigung des gelben Phosphors mit Schwefel gewöhnlich unter heftiger Explosion vor sich geht, so wendet man zur Darstellung dieser Schwefelverbindungen rothen Phosphor an.

Dreifach Schwefelphosphor P_2S_3 und fünffach Schwefelphosphor P_2S_5, die den Oxyden P_4O_6 und P_2O_5 entsprechen, sind feste krystallinische Körper, die bei höherer Temperatur schmelzen und unzersetzt sublimiren. Das Pentasulfid siedet bei 520^0, das Trisulfid bei 540^0 (korr.). Durch Wasser werden sie in Schwefelwasserstoff und die entsprechenden Säuren: in phosphorige bez. Phosphorsäure zersetzt. Mit Alkalisulfiden vereinigen sie sich zu Verbindungen (wie PS_4K_3), die den Salzen der Phosphorsäure und phosphorigen Säure entsprechend zusammengesetzt sind [vgl. Sulfosalze des Arsens, S. 256 u. Glatzel, Zeitschrift f. anorg. Chem. **4** (1893) 187].

Auch gut krystallisirende Schwefelphosphore, deren Zusammensetzung den Formeln P_4S_7, P_4S_3 und P_3S_6 entspricht, sind dargestellt worden. Dagegen haben sich die vermeintlichen Verbindungen P_2S und P_4S, an der Luft leicht entzündliche Flüssigkeiten, als Gemische erwiesen, die freien Phosphor enthalten.

Ausser den beschriebenen Verbindungen des Phosphors giebt es noch andere, namentlich stickstoffhaltige, die indessen weniger untersucht sind und vorläufig nur geringe Bedeutung haben. Solche Verbindungen sind PN_2H (Phospham), PNO, $PNCl_2$. Lässt man Ammoniak auf Phorphoroxychlorid $POCl_3$ einwirken, so entstehen durch Ersatz von Chlor durch die Amido-Gruppe (NH_2) sogenannte Amidverbindungen: $POCl_2(NH_2)$, $POCl(NH_2)_2$ und $PO(NH_2)_3$. Neuerdings wurde die Amidophosphorsäure $PO(NH)_2 (OH_2)$, die der Sulfaminsäure $SO_2(NH_2)OH$ entspricht, ferner das Gegenstück zur Imidoschwefelsäure, die Imidophosphorsäure $NH\langle{}^{PO(OH)_2}_{PO(OH)_2}$ und auch eine Diamidophosphorsäure genauer untersucht [vgl. Stokes, Jahrb. d. Chem. VI (1896) 89].

---

3. Sauerstoffverbindungen des Arsens.

As_2O_3 Arsenigsäureanhydrid	—
As_2O_5 Arsenpentoxyd	AsO_4H_3 Arsensäure.

Arsenigsäure-anhydrid, Arsentrioxyd As_2O_3 (*acidum arsenicosum*), kommt in der Natur als Arsenikblüthe vor. Es entsteht

beim Verbrennen von Arsen in Sauerstoff oder an der Luft und durch Oxydation von Arsen mit verdünnter Salpetersäure. Hüttenmässig wird es als Nebenprodukt beim Rösten arsenhaltiger Erze gewonnen. Das sich hierbei bildende Arsenoxyd verflüchtigt sich und wird in gemauerten Kammern aufgefangen, worin es sich in Gestalt eines weissen Pulvers (*weisser Arsenik* oder *Giftmehl*) verdichtet. Zur Reinigung wird es nochmals in eisernen Zylindern sublimirt und in Gestalt einer durchsichtigen, amorphen, glasartigen Masse erhalten (*Arsenikglas*), deren spezif. Gewicht 3,74 beträgt. Beim Aufbewahren wird die glasartige Masse allmählich undurchsichtig, porzellanartig, nimmt ein krystallinisches Gefüge an und erniedrigt ihr spezif. Gewicht auf 3,69. Löst man Arsenik in heisser Salzsäure, so krystallisirt er beim Erkalten in glänzenden regulären Oktaëdern; bei der Lösung des glasartigen Arseniks ist die Krystallisation von Leuchten begleitet, bei der der porzellanigen Art dagegen nicht. In Formen des regulären Systems krystallisirt Arsenoxyd auch bei raschem Abkühlen seiner Dämpfe, während bei langsamem Abkühlen sich monokline Prismen vom spez. Gew. 4,0 bilden; das Arsenoxyd ist daher dimorph. An der Luft erhitzt, sublimirt es über 218⁰, ohne zu schmelzen; bei höherem Druck aber (in zugeschmolzenen Röhren) schmilzt es zu einer Flüssigkeit, die glasig erstarrt.

Die Molekulargrösse des festen Arsenigsäureanhydrids ist, wie die aller festen Körper, noch unbekannt. Beim Verdampfen verhält sich das Anhydrid ähnlich wie Schwefel und andere feste flüssige Verbindungen: im Dampfe sind bei niederen Temperaturen atomreichere Moleküle vorhanden wie bei höheren. Nach Bestimmungen von Biltz (Zeitschr. f. phys. Chem. **20** (1896) 68) sind zwischen 500^0 und 700^0 vorwiegend Moleküle As_4O_6, zwischen 700^0 und 1800^0 in immer steigender Menge auch solche As_2O_3 vorhanden; über 1800^0 entspricht die Dichte der alten Formel As_2O_3, die wir aus diesem Grunde und auch der Einfachheit wegen beibehalten wollen. Bemerkenswerth ist, dass bei niederen Temperaturen im Molekül von Arsenigsäureanhydrid dieselbe Gruppe As_4 vorhanden ist, die auch das Molekül des freien Arsens bildet (s. S. 160).

In Wasser löst sich Arsentrioxyd nur schwierig; die Lösung besitzt einen süsslichen, dabei unangenehm metallischen Geschmack, zeigt nur schwach saure Reaktion und wirkt äusserst giftig. In Säuren löst es sich leicht und bildet mit ihnen wahrscheinlich Salze; wenigstens verflüchtigt sich beim Kochen einer Lösung von arseniger Säure in starker Salzsäure Arsenchlorür $AsCl_3$. Hierin, wie in den schwach sauren Eigenschaften des Arsentrioxyds zeigt sich die Aehnlichkeit des Arsens mit den Metallen (vergl. S. 167).

Durch naszirenden Wasserstoff wird Arsentrioxyd in Arsenwasserstoff übergeführt; durch Erhitzen mit Kohle wird es zu Arsen

reduzirt (vgl. S. 160 u. 161). Erhitzt man arsenige Säure in einer engen Glasröhre mit Kohle, so setzt sich das reduzirte Arsen im kalten Theil der Röhre als Spiegel ab. Durch Oxydationsmittel wird Arsentrioxyd zu Arsensäure oxydirt.

Die dem Anhydrid entsprechende **arsenige Säure** AsO_3H_3 ist im freien Zustande nicht bekannt. Sie ist wahrscheinlich in der wässerigen Lösung des Anhydrids enthalten; beim Verdunsten der Lösung scheidet sich aber Anhydrid aus. In ihren Salzen (Arsenite genannt) ist sie dreibasisch und bildet meistens tertiäre Salze: AsO_3Ag_3, $(AsO_3)_2Mg_3$. Die in Wasser löslichen Salze der Alkalien dienen als starke Reduktionsmittel, indem sie in arsensaure Salze übergehen. Silbernitrat giebt mit den löslichen Salzen einen gelben Niederschlag von AsO_3Ag_3. Vergl. Stavenhagen, Journ. f. prakt. Chem. **51** (1894) 1.

Ausser den normalen Salzen giebt es noch solche, die von der Metarsenigen Säure AsO_2H abstammen (v. S. 230).

Die arsenige Säure ist, nach Untersuchungen des Herausgebers, wie die schweflige und die phosphorige Säure in ihren Abkömmlingen in zwei Formen enthalten: 1) in der symmetrischen $As\begin{matrix}OH\\OH\\OH\end{matrix}$, wovon sich das Silbersalz, das Chlorid und die Ester herleiten, und 2) in einer unsymmetrischen $H\text{–}As\begin{matrix}=OH\\\text{–}O\text{–}OH\end{matrix}$ oder $H\text{–}As\begin{matrix}=O\\\text{–}OH\\\text{–}OH\end{matrix}$, von der die Alkalisalze und die Alkylarsonsäuren (s. org. Chem.) abstammen.

Arsensäure (*acidum arsenicicum*) AsO_4H_3 entsteht durch Oxydation von Arsen oder Arsenoxyd mit konzentrirter Salpetersäure oder mittelst Chlor. Beim Verdunsten der Lösung scheiden sich rhombische Krystalle von der Zusammensetzung $AsO_4H_3 + {}^1/_2H_2O$ aus, die an der Luft zerfliessen. Sie schmelzen bei 100^0, verlieren ihr Krystallwasser und geben die wasserfreie Orthoarsensäure AsO_4H_3, die, auf $140-180^0$ erhitzt, sich in Pyroarsensäure $As_2O_7H_4$ verwandelt:



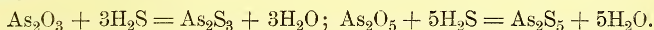
$$2AsO_4H_3 = As_2O_7H_4 + H_2O.$$

Diese verliert bei 200^0 abermals Wasser und wird zu Metarsensäure AsO_3H. Beim Lösen in Wasser gehen beide Säuren wieder in Orthoarsensäure über. Die Arsensäure verhält sich demnach ganz ähnlich wie die Phosphorsäure. Beim Erhitzen stark salzsaurer Lösungen von Arsensäure verflüchtigt sie sich zum Theil, wahrscheinlich in Form von Arsenchlorür.

Bei Rothglühhitze verliert die Metarsensäure alles Wasser und geht in **Arsensäure-Anhydrid** As_2O_5, eine weisse, glasige Masse, über.

Bei sehr starkem Glühen zerfällt das Anhydrid in Arsentrioxyd und Sauerstoff; in Wasser löst es sich allmählich zu Arsensäure.

Die Orthoarsensäure ist in Wasser leicht löslich und stellt eine starke dreibasische Säure dar. Ihre Salze, Arseniate genannt, sind den Phosphaten ähnlich und isomorph. Silbernitrat giebt mit den löslichen Salzen einen rothbraunen Niederschlag von Trisilberarseniat AsO_4Ag_3.



Verbindungen von Arsen mit Schwefel.

Wie Stickstoff und Phosphor so verbindet sich auch Arsen mit Schwefel in mehreren Verhältnissen: zu Realgar As_2S_2, Auripigment oder Arsentrisulfid As_2S_3 und Arsenpentasulfid As_2S_5. Diese Verbindungen können durch Zusammenschmelzen der Elemente dargestellt werden; die beiden schwefelreicheren auch durch Einleiten von Schwefelwasserstoff in Lösungen der Arsenoxyde. Hierdurch äussert sich die Metallähnlichkeit des Arsens, denn derart werden auch ganz allgemein die Schwefelmetalle erhalten:

$$As_2O_3 + 3H_2S = As_2S_3 + 3H_2O; \; As_2O_5 + 5H_2S = As_2S_5 + 5H_2O.$$

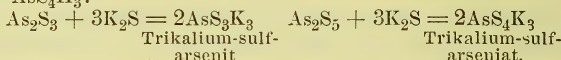
Arsentrisulfid findet sich in der Natur als Auripigment in Form glänzender, gelber, blätterig krystallinischer Massen vom spez. Gew. 3,4. Beim Einleiten von Schwefelwasserstoff in Lösungen von arseniger Säure oder angesäuerte Lösungen arsenigsaurer Salze fällt es als dunkelgelber amorpher Niederschlag aus, der sich in Wasser nicht löst, von wässerigem Ammoniak, alkalischen Laugen und Schwefelalkalilösungen aber leicht aufgenommen wird. Bemerkenswerth ist, dass er sich bei andauerndem Erhitzen mit konzentrirter Salzsäure auflöst: $As_2S_3 + 6HCl = 2AsCl_3 + 3H_2S$; das Arsenchlorür verflüchtigt sich hierbei mit den Salzsäuredämpfen.

Arsenpentasulfid As_2S_5 scheidet sich aus der Lösung von Natriumsulfarseniat (AsS_4Na_3 — siehe unten) auf Zusatz von Säuren als hellzitronengelbes Pulver ab; ebenso, wenn ein rascher Schwefelwasserstoffstrom durch eine auf ungef. 80^0 erwärmte, schwach angesäuerte Lösung von Arsensäure oder arsensaurem Salz geleitet wird; die Arsensäure wird hierbei nach R. Bunsen langsam aber vollständig in das Pentasulfid verwandelt: $2AsO_4H_3 + 5H_2S = As_2S_5 + 8H_2O$ [Ann. Chem. (1878) **192**, 305]. Unter anderen Bedingungen kann die Arsensäure durch Schwefelwasserstoff ganz oder zum Theil unter Abscheidung von Schwefel zu arseniger Säure reduzirt werden: $AsO_4H_3 + H_2S = AsO_3H_3 + H_2O + S$, die dann entweder als Arsentrisulfid gefällt oder, in der Hitze und bei Gegenwart von

sehr viel Chlorwasserstoff, als Arsenchlorür verflüchtigt wird. Ueber diese verwickelten, noch nicht ganz geklärten Verhältnisse vergl. Brauner und Tomiček, Monatshefte f. Chem. VIII (1887), 607; Mc Cay, Zeitschr. f. analyt. Chem. 27 (1888) 632 und Piloty und Stock, Berl. Ber. 30 (1897) 1649.

Arsendisulfid As_2S_2, *Realgar*, kommt als Mineral in schönen rubinrothen Krystallen vom spezif. Gewichte 3,5 vor. Künstlich erhält man es durch Zusammenschmelzen von Arsen mit Schwefel in dem durch die Formel gegebenen Gewichtsverhältnisse. Es wird als Malerfarbe benutzt.

Sulfosalze des Arsens. Wie die Sauerstoffverbindungen des Arsens sich mit basischen Oxyden oder Oxydhydraten zu Salzen vereinigen, so entstehen aus den Arsensulfiden und Schwefelalkalien die Salze der geschwefelten arsenigen Säure AsS_3H_3 und geschwefelten Arsensäure AsS_4H_3:



$$As_2S_3 + 3K_2S = 2AsS_3K_3 \qquad As_2S_5 + 3K_2S = 2AsS_4K_3$$

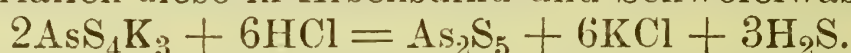
Trikalium-sulfarsenit — Trikalium-sulfarseniat.

Zur Darstellung dieser Sulfosalze löst man Schwefelarsen in der wässerigen Lösung von Schwefelalkalien, oder man leitet Schwefelwasserstoff durch die Lösung der gewöhnlichen Salze:



$$AsO_4K_3 + 4H_2S = AsS_4K_3 + 4H_2O.$$

Die Alkali- und Ammoniaksalze dieser geschwefelten Säuren sind in Wasser leicht löslich und krystallisirbar; beim Versuch, die Säuren daraus in Freiheit zu setzen, zerfallen diese in Arsensulfid und Schwefelwasserstoff, z. B.:



$$2AsS_4K_3 + 6HCl = As_2S_5 + 6KCl + 3H_2S.$$

Das Silbersalz AsS_3Ag_3 — Silbersulfarsenit, geschwefeltes arsenigs. Silber — bildet das lichte Rothgültigerz (Proustit). — Aehnliche Sulfosalze wie Arsen (und Phosphor, s. S. 252) geben auch Antimon, Kohlenstoff, Zinn, Gold, Platin und einige andere Metalle, deren Oxyde sich wie Säureanhydride verhalten.

---

4. Sauerstoffverbindungen des Antimons.

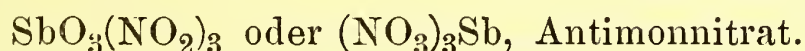
Die Sauerstoffverbindungen des Antimons, das Antimonoxyd Sb_2O_3 und das Antimonsäureanhydrid Sb_2O_5, entsprechen der Zusammensetzung und auch den chemischen Eigenschaften nach denen des Arsens. In ihnen äussert sich die Aehnlichkeit der beiden Elemente in derselben Weise, wie in den Halogenverbindungen. Das Antimonoxyd besitzt kaum mehr Eigenschaften einer Säure; es verhält sich fast ganz wie ein Metalloxyd. Zwar sind einige salzartige Verbindungen desselben mit so starken Basen wie Natron und Kali dargestellt worden; doch zersetzen sie sich mit Wasser sofort unter Abscheidung von Antimonoxyd. Auch die Salze

die das Antimonoxyd mit starken Säuren bildet, worin es also als Base auftritt, werden durch Wasser leicht zersetzt. Ihr normales Hydrat $Sb(OH)_3$, das der arsenigen Säure $As(OH)_3$ entspricht, lässt sich aus dem Brechweinstein (s. organ. Chemie) erhalten. Andere Hydrate sind nicht mit Sicherheit bekannt.

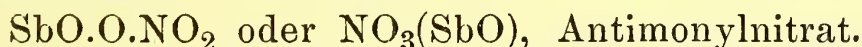
Die höhere Oxydationsstufe, das Antimonpentoxyd, verhält sich dagegen wie eine Säure und bildet mit den Basen Salze. Das Hydrat SbO_4H_3, die der Orthophosphorsäure entsprechende Orthoantimonsäure, geht bei 175° in Metantimonsäure SbO_3H, bei 275° in das Anhydrid Sb_2O_5 über. Die meisten Antimoniate leiten sich von der Metantimonsäure, einige auch von der Orthosäure und von der Pyroantimonsäure $Sb_2O_7H_4$ ab. Diese bildet sich, wenn Antimonchlorid mit Wasser zersetzt und der Niederschlag bei 100° getrocknet wird (s. S. 166).

Antimonoxyd, *antimonige Säure* Sb_2O_3 oder Sb_4O_6 entsteht beim Verbrennen von Antimon an der Luft und bei seiner Oxydation mittelst verdünnter Salpetersäure. Durch Sublimation kann man es in zwei verschiedenen Formen, in Oktaëdern und in rhombischen Prismen erhalten. In diesen Formen findet es sich auch natürlich als regulärer Senarmontit und als rhombisches Weisspiessglanzerz. Es ist mit dem Arsenoxyd As_2O_3 nicht isodimorph, wofür es lange gegolten hat. Die Dampfdichte des Antimonoxydes entspricht bei 1560° der verdoppelten Formel Sb_4O_6, bei noch höherer Temperatur voraussichtlich, wie bei Arsentrioxyd, der einfachen Formel Sb_2O_3. Das Hydrat $Sb(OH)_3$ scheidet sich auf Zusatz verdünnter Schwefelsäure zu einer Lösung von Brechweinstein als weisser Niederschlag ab. Es verliert leicht Wasser und geht dadurch in Antimonoxyd über. Das Oxyd und das Hydrat lösen sich in Kali- oder Natronlauge auf, indem sie Salze bilden, die sich indessen schon beim Verdampfen der Lösungen zersetzen. Dieses Verhaltens wegen wird das Antimonoxyd auch als antimonige Säure bezeichnet.

Mit Säuren bildet das Antimonoxyd Salze, die sich entweder von dem normalen Hydrate SbO_3H_3 oder von dem Hydrate $SbO_2H = SbO.OH$ (*metantimonige Säure*) ableiten. In den Salzen der ersten Art sind 3 Wasserstoffatome des Hydrates durch Säureradikale ersetzt, oder, was dasselbe ist, ein 3-werthiges Antimonatom vertritt 3 Atome Wasserstoff der Säuren:


$SbO_3(NO_2)_3$ oder $(NO_3)_3Sb$, Antimonnitrat.

In der anderen Art von Antimonsalzen, die sich vom Hydrat $SbO.OH$ ableiten, ist der Wasserstoff durch 1-werthige Säurereste ersetzt, oder der Wasserstoff der Säure wird durch die 1-werthige, Antimonyl genannte Gruppe SbO vertreten:


$SbO.O.NO_2$ oder $NO_3(SbO)$, Antimonylnitrat.

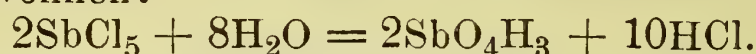
Von diesen Salzen erwähnen wir folgende:

Antimonsulfat $(SO_4)_3Sb_2$, oder schwefelsaures Antimon, scheidet sich beim Erkalten einer Lösung von Antimonoxyd in heisser konzentrirter Schwefelsäure aus.

Antimonylsulfat $SO_4(SbO)_2$, oder schwefelsaures Antimonyl, bildet sich beim Lösen von Antimonoxyd in heisser verdünnter Schwefelsäure und krystallisirt beim Abkühlen in feinen Nadeln. Beide Salze werden durch

Wasser unter Bildung basischer Salze zersetzt; das Antimonoxyd ist demnach nur eine schwache Base.

Antimonsäure SbO_4H_3 wird durch Erwärmen von Antimon mit konzentrirter Salpetersäure oder durch Eintragen von Chlorantimon in kaltes Wasser gewonnen:



$$2SbCl_5 + 8H_2O = 2SbO_4H_3 + 10HCl.$$

Am bequemsten erhält man sie durch Zersetzen ihres Kaliumsalzes mit Salpetersäure. Sie bildet, über konz. Schwefelsäure getrocknet, ein weisses Pulver von obiger Zusammensetzung; lufttrocken kommt ihr die Formel $2SbO_4H_3 + H_2O$ zu. In Wasser und Salpetersäure ist sie fast unlöslich, röthet aber blaues Lackmuspapier. Sie ist eine schwache, einbasische Säure; die meisten ihrer Salze sind in Wasser unlöslich [vgl. Beilstein, und v. Blaese, Chem. Centralbl. 1889, I, 803; Ebel, Berl. Ber. (1889) 22, 3044]. Vergl. S. 257.

Bei ungef. 400° geht die Antimonsäure in **Antimonsäure-Anhydrid** Sb_2O_5 über, eine gelbe amorphe Masse, die sich in Salzsäure löst. Bei ungef. 800° zerfällt das Pentoxyd in Sauerstoff und Antimontetraoxyd Sb_2O_4, das als metaantimonsaures Antimonyl, antimonsaures Antimonoxyd $SbO_3.SbO$ oder als gemischtes Anhydrid $\left.\begin{matrix}SbO\\SbO_2\end{matrix}\right\}O$ betrachtet werden kann. Es ist ein weisses, beim Erhitzen gelb werdendes Pulver, das bei Silberschmelzhitze in Sauerstoff und Trioxyd zerfällt.

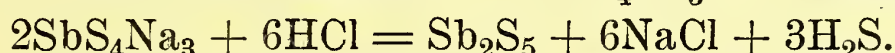
Verbindungen des Antimons mit Schwefel.

Diese Verbindungen entsprechen den Schwefelverbindungen des Arsens und bilden gleich ihnen mit den Schwefelalkalien Sulfosalze (S. 256). Durch Säuren wird aus den Sulfosalzen ein Schwefelantimon unter Entwicklung von Schwefelwasserstoff ausgeschieden.

Antimontrisulfid Sb_2S_3 findet sich in der Natur als Grauspiessglanzerz (*Stibium sulfuratum nigrum*) in strahlig krystallinischen Massen von dunkelgrauer Farbe und metallischem Glanz; spez. Gew. = 4,7. Beim Erhitzen schmilzt und destillirt es. Das künstliche, durch Fällen einer Lösung von Antimonoxyd mit Schwefelwasserstoff erhaltene Antimontrisulfid bildet ein amorphes rothes Pulver. Durch Erwärmen mit wässeriger Salzsäure sowohl wie durch vorsichtiges Erhitzen für sich im Kohlensäurestrom geht es in die krystallisirte schwarze Art über. In heisser starker Salzsäure löst sich das Trisulfid unter Entwicklung von Schwefelwasserstoff zu Antimontrichlorid.

Eine Verbindung von der Zusammensetzung Sb_2S_2O findet sich in der Natur als Rothspiessglanzerz. Sie kann auch künstlich dargestellt werden und dient unter dem Namen Antimonzinnober als rothe Farbe. Der früher in der Medizin viel gebrauchte *Kermes minerale* wird durch Kochen von Antimonsulfid mit Natriumkarbonatlösung erhalten und ist ein Gemenge von Antimontrisulfid und Antimonoxyd.

Antimonpentasulfid Sb_2S_5 oder Goldschwefel (*Stibium sulfuratum aurantiacum*) wird durch Schwefelwasserstoff aus sauren Lösungen der Antimonsäure gefällt; bequemer erhält man es durch Zersetzen von Natriumsulfantimoniat SbS_4Na_3 mit Salzsäure:



$$2SbS_4Na_3 + 6HCl = Sb_2S_5 + 6NaCl + 3H_2S.$$

Es ist ein orangerothes, dem Antimontrisulfid ähnliches Pulver, das sich beim Erhitzen in Trisulfid und Schwefel zersetzt. In starker Salzsäure löst es sich unter Abscheidung von Schwefel und Entwicklung von Schwefelwasserstoff zu Antimonchlorür $SbCl_3$.

Das Natriumsulfantimoniat SbS_4Na_3 (Schlippe'sches Salz genannt) wird durch Kochen von gepulvertem Antimontrisulfid mit Schwefel und Natronlauge erhalten (vgl. S. 256). Es krystallisirt in grossen gelblichen Tetraëdern, die 9 Moleküle Wasser enthalten ($SbS_4Na_3 + 9H_2O$) und sich an der Luft rasch mit einer braunen Schicht von Pentasulfid überziehen. Es dient zur Darstellung des offizinellen Goldschwefels.

Vanadin. Niob. Tantal.

$V = 51,2$. $Nb = 94$. $Ta = 183$.

In naher Beziehung zu der Gruppe des Phosphors stehen 3 seltene Elemente, das Vanadin, Niob und Tantal. Sie bilden ähnliche Verbindungen wie die Elemente der Phosphorgruppe, besitzen aber mehr das Wesen von Metallen. Andrerseits zeigen diese Elemente manche Aehnlichkeit mit Chrom, Eisen und Wolfram, von denen sie in ihren natürlich vorkommenden Verbindungen häufig begleitet werden (vgl. das periodische System der Elemente).

Vanadin, 1801 von Del Rio beobachtet und für Chrom gehalten, bis es 1830 von Sefström als Element erkannt wurde, findet sich in der Natur hauptsächlich in Form von Salzen der Vanadinsäure (Vanadinbleierz). Neuerdings werden Thomasschlacken von Creuzot auf Vanadinsäure verarbeitet, die aus den Eisenerzen herstammt. In freiem Zustande wird Vanadin durch Glühen der Vanadinchloride in Wasserstoff als ein hellgraues metallglänzendes Pulver vom spez. Gew. 5,5 erhalten. Es ist schwer schmelzbar; an der Luft oxydirt es sich bei gewöhnlicher Temperatur sehr langsam; erhitzt, verbrennt es zu Vanadinpentoxyd V_2O_5. Mit Stickstoff verbindet es sich leicht zu Stickstoffvanadin VN.

Vanadintrichlorid VCl_3 bildet rothe Tafeln, die an der Luft leicht zerfliessen; es ist nicht flüchtig.

Vanadinoxychlorid $VOCl_3$ entsteht durch Erhitzen eines Gemenges von Vanadinoxyd V_2O_3 und Kohle in Chlorgas; es ist eine zitronengelbe Flüssigkeit vom spez. Gew. 1,84, die bei 126^0 siedet. Es raucht stark an der Luft und zersetzt sich mit Wasser (ähnlich dem Phosphoroxychlorid) in Vanadinsäure und Salzsäure. Die Dampfdichte entspricht der Formel $VOCl_3$.

Vanadinoxyd V_2O_3 wird durch Glühen vom Pentoxyd V_2O_5 im

Wasserstoffstrom erhalten und bildet ein schwarzes Pulver. Mit Sauerstoff vereinigt es sich zum Pentoxyd. Das ihm entsprechende schwefelsaure Salz $V_2(SO_4)_3$ verbindet sich, wie die entsprechend zusammengesetzten Sulfate von Aluminium, Eisen, Chrom mit Alkalisulfaten zu Alaunen (s. d.).

Vanadinpentoxyd V_2O_5, oder Vanadinsäureanhydrid, durch Schmelzen der natürlichen Vanadinverbindungen mit Salpeter und weitere Behandlung darstellbar, ist in drei Modifikationen bekannt. Es löst sich in den Alkalien und bildet mit Metallen Salze der Vanadinsäure VO_4H_3 und der Metavanadinsäure VO_3H.

Alle diese Verbindungen sind denen der Elemente der Phosphorgruppe sehr ähnlich. Ausser ihnen bildet das Vanadin aber noch andere Verbindungen, welche denen des Schwefels und Chroms entsprechen. Zu diesen gehören das Dichlorid VCl_2 und das Tetrachlorid VCl_4; ferner Vanadinoxydul VO, Vanadindioxyd VO_2 und das Oxychlorid $VOCl_2$. Das Vanadintetrachlorid VCl_4 ist eine rothbraune, bei 154^0 siedende Flüssigkeit, deren Dampfdichte der Formel entspricht.

Niob = Nb und **Tantal** = Ta sind in freiem Zustande wenig bekannt. Sie finden sich gewöhnlich gemeinschaftlich, als niob- und tantalsaure Salze, in einigen seltenen Mineralien, den Kolumbiten und Tantaliten. Die Chlorverbindungen $NbCl_5$ und $TaCl_5$ sind flüchtig und werden durch Wasser zersetzt. Mit Fluorkalium bilden Niob und Tantal Doppelsalze, wie $2KFl . NbFl_5$ und $2KFl . TaFl_5$, ferner $2KFl . NbOFl_3$ und $2KFl . TaOFl_3$. Durch Erhitzen von Niobfluorkalium $2KFl . NbFl_3$ mit Natrium im Wasserstoffstrom entsteht Niobwasserstoff NbH, ein grauschwarzes Pulver, das beim Erhitzen zu Niobsäureanhydrid Nb_2O_5 und Wasser verbrennt.

Die Oxyde Nb_2O_5 und Ta_2O_5 bilden mit Basen Salze der Niobsäure NbO_4H_3 und Tantalsäure TaO_4H_3.

---

4. Sauerstoffverbindungen der Elemente der Kohlenstoffgruppe.

Den Halogenverbindungen CCl_4, $SiCl_4$, $GeCl_4$ und $SnCl_4$ der vierwerthigen Elemente Kohlenstoff, Silicium, Germanium und Zinn (s. S. 187) entsprechen folgende normale Hydroxylderivate:

$\overset{IV}{C}(OH)_4$	$\overset{IV}{Si}(OH)_4$	$\overset{IV}{Ge}(OH)_4$	$\overset{IV}{Sn}(OH)_4$
Normale Kohlensäure	Normale Kieselsäure	Normale Germaniumsäure	Normale Zinnsäure.

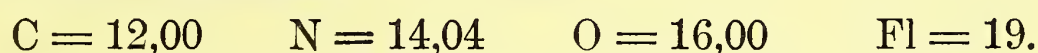
Diese normalen Oxydhydrate oder Säuren sind als wahre Orthosäuren jedoch wenig beständig und meist nur in Form von Abkömmlingen bekannt. Durch Austritt eines Moleküls Wasser gehen sie in folgende Verbindungen über:

	CO_3H_2	SiO_3H_2	GeO_3H_2	SnO_3H_2
oder	$CO(OH)_2$	$SiO(OH)_2$	$GeO(OH)_2$	$SnO(OH)_2$
	Kohlensäure	Kieselsäure	Germaniumsäure	Zinnsäure.

Diese Hydroxylderivate verhalten sich zu den normalen, wie die Metasäuren der Elemente der Stickstoffgruppen zu den Orthosäuren.

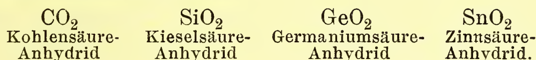
(vgl. S. 230). Sie sind die gewöhnllichen Säuren der 4-werthigen Elemente Kohlenstoff, Silicium, Germanium und Zinn. Sie sind zweibasisch, woraus wir schliessen, dass sie zwei Hydroxylgruppen enthalten.

Dem Kohlenstoff, dem ersten Gliede dieser Gruppe entsprechen unter den Elementen der anderen 3 Gruppen der Stickstoff, der Sauerstoff und das Fluor:



$$C = 12{,}00 \qquad N = 14{,}04 \qquad O = 16{,}00 \qquad Fl = 19.$$

Fluor und Sauerstoff geben keine Sauerstoffsäuren. Die normalen Säuren des Stickstoffs $N(OH)_5$ und $N(OH)_3$ sind unbeständig und gehen leicht in die Metasäuren $NO_2.OH$ und $NO.OH$ über. Dem entsprechend ist auch die normale Kohlensäure $C(OH)_4$ nicht beständig. Aber auch die Meta- oder gewöhnliche Kohlensäure CO_3H_2 ist unbeständig und zerfällt, wenn sie aus ihren Salzen abgeschieden wird, sogleich in Wasser und das Anhydrid CO_2. Auch Kieselsäure, Germaniumsäure und Zinnsäure zerfallen leicht beim Erhitzen in Wasser und ihre Anhydride:

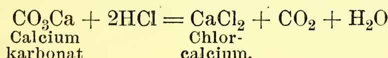


CO_2	SiO_2	GeO_2	SnO_2
Kohlensäure-Anhydrid	Kieselsäure-Anhydrid	Germaniumsäure-Anhydrid	Zinnsäure-Anhydrid.

---

1. Sauerstoffverbindungen des Kohlenstoffs.

Kohlendioxyd CO_2, oder Kohlensäure-Anhydrid (gewöhnlich Kohlensäure genannt), entsteht beim Verbrennen von Kohle und Kohlenstoffverbindungen an der Luft oder in Sauerstoff. Es findet sich im freien Zustande in der Luft (in 100 Volumen durchschnittlich 0,035 Volume) und in vielen Mineralbrunnen (Sauerbrunnen). An manchen Orten entströmt es der Erde in gewaltigen Mengen, so bei Burgbrohl im Rheinland, bei Sondra in Sachsen-Koburg, bei Eger, Pyrmont (Dunsthöhle): in der Hundsgrotte bei Neapel und anderwärts. Im flüssigen Zustande kommt es in einigen krystallinischen Mineralien (Bergkrystall, Topas) eingeschlossen vor. Im Grossen wird es durch Verbrennen von Koks oder Glühen von Kalkstein dargestellt; im Laboratorium gewinnt man es am bequemsten durch Zersetzen von kohlensaurem Calcium (Marmor oder Kreide) mit verdünnter Salzsäure:



$$\underset{\text{Calcium karbonat}}{CO_3Ca} + 2HCl = \underset{\text{Chlor-calcium.}}{CaCl_2} + CO_2 + H_2O$$

Kohlendioxyd ist ein farbloses Gas, von schwach säuerlichem Geschmack. Wegen seiner Schwere lässt es sich durch Verdrängen

von Luft aufsammeln, wie auch aus einem Gefäss in ein anderes, mit Luft gefülltes, übergiessen. 1 Liter davon wiegt bei 0° und 760 mm Druck unter 45° geogr. Breite in Meerhöhe 1,965 Gramm; es ist demnach 1,52 mal schwerer wie Luft. Durch Druck (50—60 Atm. bei gew. Temp.) kann Kohlendioxyd, was zuerst Faraday ausführte, zu einer Flüssigkeit verdichtet werden. Dazu dienen Apparate von Thilorier und Natterer. Gegenwärtig wird flüssiges Kohlendioxyd in schmiedeeisernen Zylindern in den Handel gebracht und findet vielfach technische Anwendung.

Die Verdichtung des Kohlendioxydes erfolgt nur unterhalb +30,9°, seiner kritischen Temperatur (s. S. 38); seine Spannkraft bei dieser Temperatur (sein kritischer Druck) beträgt 77 Atmosphären. Lässt man flüssiges Kohlendioxyd, das in einem geschlossenen Gefässe enthalten ist, durch Oeffnen des Hahnes (unter gewöhnlichem Druck) ausfliessen, so erstarrt es sofort (s. unten) zu einer weissen schneeartigen Masse — durch Vergasen eines Theiles des flüssigen Körpers wird dem anderen soviel Wärme entzogen, dass er erstarrt. Festes Kohlendioxyd ist ein sehr schlechter Wärmeleiter und verdunstet sehr langsam. Obgleich seine Temperatur sehr niedrig ist (s. unten), so kann man es doch im lockeren Zustande ungefährdet in die Hand nehmen, da es stets von einer Gasschicht getragen ist, also nicht unmittelbar die Haut berührt; wenn man es aber zwischen den Fingern fest zusammendrückt, so verursacht es schmerzhafte Blasen.

Die Temperatur des an der Luft unter gew. Druck verdunstenden festen Kohlendioxydes (seine Siedetemperatur) beträgt gegen —78°. Mit wenig Aether bildet festes Kohlendioxyd eine breiige Masse, die die Wärme besser leitet und sich daher als Abkühlungsmittel eignet; im Vakuum erniedrigt sich ihre Temperatur bis zu —140°.

Flüssiges Kohlendioxyd ist eine farblose, leicht bewegliche Flüssigkeit vom spez. Gew. 0,91 bei —1,6°, 0,84 bei +15°, 0,726 bei +22,2°. Sein Ausdehnungskoeffizient ist daher grösser als der der Gase; ähnlich verhalten sich auch andere nur durch starken Druck verdichtbare Körper. Erwärmt man in einer Glasröhre befindliches flüssiges Kohlendioxyd, so dehnt es sich rasch aus und verwandelt sich plötzlich bei der kritischen Temperatur von +30,9° in Gas. An diesem Verhalten kann man leicht erkennen, ob die in Mineralien befindlichen flüssigen Einschlüsse (s. oben) aus flüssigem Kohlendioxyd bestehen.

Kühlt man das in einer Glasröhre befindliche flüssige Kohlendioxyd in einem Gemenge von festem schneeförmigen Kohlendioxyd

mit Aether (s. oben), so erstarrt es zu einer durchsichtigen eisähnlichen Masse, deren Schmelzpunkt bei —65⁰, nach einer anderen Angabe bei —57⁰ liegt.

Die Tension oder Spannkraft des festen oder flüssigen Kohlendioxydes, die zugleich den zur Verdichtung nöthigen Druck bezeichnet, ist in folgender Tabelle für verschiedene Temperaturen angegeben:

Temperatur.	Spannkraft.	Temperatur.	Spannkraft.
$+30,9^0$	77 Atm.	-20^0	19,9 Atm.
20^0	58,0 „	-40^0	10,2 „
10^0	46,0 „	-60^0	3,9 „
0^0	35,4 „	-70^0	2,1 „
	„	-80^0	1,0 „

Bei der Schmelztemperatur des festen Kohlendioxydes (-65^0) beträgt die Spannkraft gegen 3,5 Atmosphären; das entstehende flüssige Kohlendioxyd besitzt bei dieser Temperatur diese Tension. Wenn nun der äussere auf ihm lastende Druck kleiner ist, so kann es nicht als Flüssigkeit bestehen, sondern muss sogleich in Gasform übergehen. Es erklärt sich hieraus, dass das feste Kohlendioxyd an der Luft (unter gew. Druck) nicht schmelzen kann, sondern direkt verdampft; ferner, dass das flüssige Kohlendioxyd unter gewöhnlichem Atmosphärendruck nicht bestehen kann, sondern sogleich vergast und dabei zum Theil fest wird.

Ein gleiches Verhalten wie Kohlendioxyd zeigen auch viele andere schmelzbare feste Körper. Wenn die Tension ihrer Dämpfe bei der Schmelztemperatur grösser ist, als der äussere Atmosphärendruck, so sind sie an der Luft nicht schmelzbar, da die entstehende Flüssigkeit sogleich vergast; sie verdampfen (sublimiren) ohne zu schmelzen. Solche Körper sind z. B. Arsen, Arsenoxyd As_2O_3, Kampher, Kalomel HgCl u. a. Sie können nur unter erhöhtem Drucke (im zugeschmolzenen Rohr) zum Schmelzen gebracht werden. Andererseits kann man alle festen Körper, die an der Luft (unter gew. Druck) schmelzbar sind, direkt in Gasform überführen, wenn man den äusseren Druck vermindert. So schmilzt Jod bei 114^0, sublimirt aber ohne zu schmelzen im Vakuum. Quecksilberchlorid $HgCl_2$ schmilzt bei 265^0, aber nicht mehr, wenn der äussere Druck weniger als 420 mm beträgt. Wasser schmilzt bei 0^0 und hat bei dieser Temperatur die Tension von 4,6 mm; wenn der äussere Druck geringer ist (im Vakuum), so vermag es nicht mehr zu schmelzen, sondern verdampft sogleich. Man hat den Druck, unterhalb welchem feste Körper nicht mehr schmelzen können, den kritischen Druck der festen Körper genannt (Carnelley). Es leuchtet ein, dass dieser sog. kritische Druck die Tension des Körpers bei seiner Schmelztemperatur ist.

Wasser löst bei 14^0 ein dem eigenen gleiches Volum Kohlensäure; bei 0^0 löst es 1,79 Volume. Dieses Verhältniss bleibt bei jedem Druck gleich, d. h. unter jedem Drucke wird dasselbe Volum des Gases aufgenommen. Da nun die Gase sich proportional dem Drucke verdichten, so ist die Menge des verschluckten Gases ebenfalls dem Drucke proportional. (Gesetz von Henry und Dalton.)

1 Volum Wasser löst daher (bei 14⁰) bei 2 Atmosphären Druck 2 Volume, bei 3 Atmosphären 3 Volume u. s. w. Kohlendioxydgas — gemessen bei gewöhnlichem Druck. Bei Druckerniedrigung entweicht eine dieser Erniedrigung entsprechende Gasmenge; hierauf beruht das Schäumen von Sodawasser und Champagner, die unter erhöhtem Druck mit Kohlensäuregas gesättigt worden sind. In jedem natürlich vorkommenden Wasser, namentlich Quellwasser, ist Kohlendioxyd gelöst, wodurch es den erfrischenden Geschmack erhält.

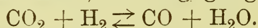
Als Erzeugniss einer vollständigen Verbrennung ist das Kohlendioxyd nicht brennbar und vermag auch nicht das Brennen der Körper zu unterhalten; ein glimmender Spahn verlischt in ihm sogleich. Aus demselben Grund unterhält es nicht das Athmen. Obschon es nicht im eigentlichen Sinne giftig ist, so wirkt doch die Beimengung weniger Prozente Kohlendioxyd zur Luft erstickend, weil dadurch die Ausscheidung von Kohlendioxyd aus der Lunge verzögert wird.

Bei andauerndem Durchschlagen elektrischer Funken zersetzt sich Kohlendioxyd in Kohlenoxyd (CO) und Sauerstoff; auch beim Erhitzen auf 1300⁰ erleidet es zum Theil diesen Zerfall. Leitet man Kohlendioxyd über erhitztes Kalium oder Natrium, so wird es unter Abscheidung von Kohle zersetzt; das Kalium verbindet sich mit dem Sauerstoff zu Kaliumoxyd:



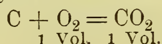
$$CO_2 + 2K_2 = C + 2K_2O,$$

das mit überschüssigem Kohlendioxyd Kaliumkarbonat (CO_3K_2) bildet. Durch glühende Kohle wird Kohlendioxyd zu Kohlenoxyd reduzirt (s. S. 266). Ebenso entsteht Kohlenoxyd, wenn ein Gemenge von Kohlendioxyd und Wasserstoff (gleiche Volume) durch eine rothglühende Röhre geleitet wird, doch findet schon zwischen 250—300⁰, wenn auch in geringem Grade, die entgegengesetzte Reaktion statt:



$$CO_2 + H_2 \rightleftarrows CO + H_2O.$$

Die Zusammensetzung des Kohlendioxyds lässt sich leicht dadurch feststellen, dass man eine gewogene Menge reinen Kohlenstoffs (Diamant oder Graphit) in einem Sauerstoffstrome zu Kohlendioxyd verbrennt und dessen Gewicht bestimmt. Aus der Formel CO_2 folgt, dass in einem Volum Kohlendioxydgas das gleich grosse Volum Sauerstoff enthalten ist. Man überzeugt sich davon leicht, wenn man in einem bestimmten Volum Sauerstoff Kohle verbrennt; nach dem Abkühlen auf die frühere Temperatur erhält man das gleiche Volum Kohlendioxyd:



$$C + \underset{1\ \text{Vol.}}{O_2} = \underset{1\ \text{Vol.}}{CO_2}$$

Der Versuch wird zweckmässig mittelst des Fig. 66 abgebildeten Apparates von Hofmann ausgeführt. Die kugelförmige Erweiterung des Eudiometerschenkels der U-Röhre ist mittelst eines Glasstöpels verschliessbar, wodurch zwei Kupferdrähte gehen. Der eine Draht trägt am untern Ende ein Löffelchen, worauf die zu verbrennende Kohle gelegt wird, während der andere Draht in einen feinen Platindraht endigt, der die Kohle berührt. Zur Ausführung des Versuches füllt man die U-röhre mit soviel Quecksilber, dass es bis fast an die Kugel heranreicht, verdrängt dann aus dieser die Luft durch einen starken Sauerstoffstrom, setzt den Stöpsel luftdicht ein, markirt den Quecksilberstand und lässt dann zwischen Platindraht und Kupferlöffelchen Induktionsfunken überspringen, wodurch die Verbrennung der Kohle eingeleitet wird. Da sich hierbei das warm werdende Gas stark ausgedehnt, so ist es gerathen, zuvor durch Ausfliessenlassen von Quecksilber den Druck, worunter das Gas steht, auf etwa $^2/_3$ zu vermindern; hierdurch verhindert man, dass der Gasstöpsel herausgedrückt wird. Nach vollendeter Verbrennung wird das abgelassene Quecksilber wieder zurückgegeben; das Quecksilber nimmt ziemlich bald seinen alten Stand wieder ein.

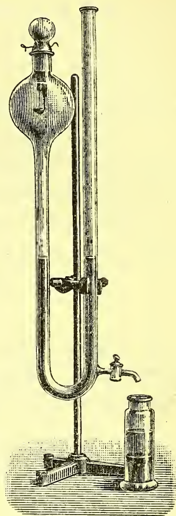
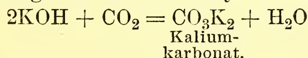


Fig. 66.

Derselbe Apparat kann auch dazu dienen, die Volumverhältnisse bei der Verbrennung von Schwefel und von anderen Körpern zu erläutern.

In trockenem Zustande wirkt Kohlendioxyd, wie alle Anhydride, weder basisch noch sauer. In wässeriger Lösung aber färbt es blaues Lackmuspapier schwach röthlich; beim Trocknen des Papiers verschwindet die Röthung, weil das Kohlendioxyd verdunstet. Man kann daher annehmen, dass in der wässerigen Lösung freie Kohlensäure CO_3H_2 enthalten sei, die indessen leicht in das Anhydrid CO_2 und Wasser zerfällt. Die Salze der Kohlensäure bilden sich durch Einwirkung von Kohlendioxyd auf Basen:

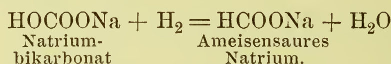


$$2KOH + CO_2 = \underset{\text{Kalium-karbonat.}}{CO_3K_2} + H_2O$$

Durch Kali- und Natronlauge wird daher das Kohlendioxyd leicht verschluckt. Leitet man es durch eine Lösung von Baryum- oder Calciumhydroxyd, so erhält man einen weissen Niederschlag von Baryum- oder Calciumkarbonat (CO_3Ba bez. CO_3Ca).

Die Kohlensäure bildet als zweibasische Säure primäre (saure) und sekundäre (neutrale) Salze, z. B. CO_3HK und CO_3K_2, die auch Karbonate genannt werden. Da die Kohlensäure nur eine schwache Säure ist, so zeigen die mit starken Basen gebildeten sekundären Salze basische Reaktion. Die Kohlensäure wird aus ihren Salzen durch die meisten Säuren unter Zerfall in Kohlendioxyd und Wasser ausgetrieben.

Einen bemerkenswerthen Uebergang von Stoffen mineralischen Ursprungs zu Erzeugnissen der lebenden Natur treffen wir in der Reduktion der Kohlensäure an. In Form gelöster Bikarbonate wird sie nach Lieben durch entstehenden Wasserstoff leicht zu Ameisensäure bez. ameisensaurem Salze reduzirt:



$$HOCOONa + H_2 = HCOONa + H_2O$$

Natrium-bikarbonat — Ameisensaures Natrium.

Auch durch Wasser und durch Wasserstoff wird neueren Untersuchungen zufolge Kohlendioxyd unter dem Einflusse der dunklen elektrischen Entladung zu Ameisensäure reduzirt:

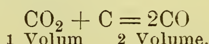


$$CO_2 + H_2 = HCOOH \text{ und } CO_2 + H_2O = HCOOH + O.$$

Von ganz besonderer Bedeutung ist die Reduktion der Kohlensäure, welche die Pflanzen mittelst ihrer Chlorophyllkörper im Lichte ausführen, wodurch die unendliche Menge der in ihnen enthaltenen „organischen Körper" aufgebaut wird. Durch den thierischen Lebensvorgang dagegen wird aus organischen Verbindungen vorwiegend Kohlensäure und Wasser erzeugt; in Folge dessen ist die ausgeathmete Luft reich an Kohlendioxyd.

Bei der Elektrolyse saurer kohlensaurer Salze bilden sich solche der Ueberkohlensäure $C_2O_6H_2$ in ähnlicher Weise, wie aus Schwefelsäure Ueberschwefelsäure entsteht: durch Vereinigung der Jonen $_O_CO_Me$ (M = Metall). Der freienSäure würde demnach die sich vom Wasserstoffsuperoxyd herleitende Formel $\begin{matrix} O_CO_OH \\ | \\ O_CO_OH \end{matrix}$ zukommen (vergl. S. 227). Ihre Salze werden später besprochen.

Kohlenoxyd CO. Das erste Erzeugniss der Verbrennung von Kohle ist immer Kohlendioxyd. Sobald aber die Verbrennung oberhalb einer gewissen Temperaturgrenze verläuft, bildet sich bei Ueberschuss an Kohle Kohlenoxyd, indem das Dioxyd durch Kohle zu Kohlenoxyd reduzirt wird:



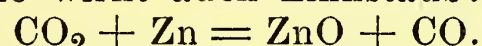
$$CO_2 + C = 2CO$$

1 Volum — 2 Volume.

Dies zeigt sich durch folgenden Versuch. Wenn man trockne Luft über erhitzte Kohle leitet, so bildet sich von 400^0 ab bis gegen 700^0 fast ausschliesslich Kohlensäure. Von dieser Temperatur an tritt in

wachsender Menge und von 1000° ab fast ausschliesslich Kohlenoxyd auf. Deshalb verbrennen glühende Kohlen bei mässiger Hitze ohne, bei starker Hitze (von etwa 1000° ab) mit Flamme (s. S. 175).

Aehnlich wie Kohle wirkt auch Zinkstaub:



$$CO_2 + Zn = ZnO + CO.$$

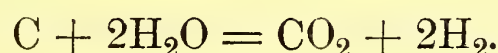
Leitet man durch eine mit Zinkstaub gefüllte und zur schwachen Rothgluth erhitzte Glasröhre Kohlendioxydgas, so entweicht fast reines Kohlenoxyd. Bequemer gewinnt man es durch Erhitzen von gepulvertem Magnesit (Magnesiumkarbonat) mit Zinkstaub in einer gläsernen Retorte, wobei anfangs Kohlendioxyd-haltiges, später aber reines Kohlenoxydgas erhalten wird. Auch beim Erhitzen von Zinkstaub mit aequivalenten Mengen Kreide entsteht reines Kohlenoxyd: $Zn + CaCO_3 = ZnO + CaO + CO$ — eine sehr bequeme Methode seiner Darstellung.

Ferner entsteht Kohlenoxyd beim Glühen von Kohle mit verschiedenen Metalloxyden, wie z. B. Zinkoxyd:



$$C + ZnO = CO + Zn.$$

In ähnlicher Weise wird auch Wasser zerlegt. Leitet man Wasserdampf über glühende Kohlen, so entsteht ein Gemenge von Kohlendioxyd und Wasserstoff:

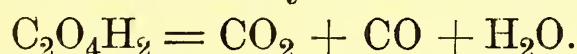


$$C + 2H_2O = CO_2 + 2H_2.$$

Aus dem nach dieser Gleichung entstandenen Kohlendioxyd bildet sich bei weiterer Einwirkung glühender Kohlen Kohlenoxyd. Dieses Gasgemenge wird als Wassergas bezeichnet; es findet in der Technik Anwendung [vergl. A. Naumann, Berl. Ber. **25** (1892) I, 556; vergl. auch S. 264].

Wenn der elektrische Lichtbogen unter Wasser zwischen Kohlespitzen übergeht, bildet sich ebenfalls ein Gemenge von Wasserstoff und Kohlenoxyd: $H_2O + C = CO + H_2$.

Im Laboratorium stellt man Kohlenoxyd durch Erhitzen von Oxalsäure mit Schwefelsäure dar; diese entzieht der Oxalsäure Wasser, der Rest zerfällt in Kohlenoxyd und Kohlendioxyd:



$$C_2O_4H_2 = CO_2 + CO + H_2O.$$

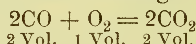
Das entweichende Gasgemenge wird durch wässerige Natronlauge geleitet, die Kohlendioxyd verschluckt, während Kohlenoxyd unverändert entweicht. Noch bequemer gewinnt man Kohlenoxyd durch Erhitzen von gelbem Blutlaugensalz (s. Eisen) mit konz. Schwefelsäure (9 Th.); das entweichende Gas wird durch Natronlauge geleitet, um es von Spuren von Kohlensäure und schwefliger Säure zu befreien. Auch beim Erhitzen konz. Ameisensäure oder ameisensauren Blei's mit konz. Schwefelsäure bildet sich reines Kohlenoxyd: $CO_2H_2 = CO + H_2O$.

1 Liter Kohlenoxyd wiegt unter Normal-Bedingungen 1,25078 Gramm; es ist demnach 0,9672 mal so schwer wie Luft. Es ge-

hört zu den schwer verdichtbaren Gasen; seine kritische Temperatur beträgt —141°, der kritische Druck 35 Atmosphären. Kohlenoxyd erstarrt unter 100 mm Druck bei —207° und zeigt bei 4 mm Druck die Temperatur von —220° (Olszewsky). Es siedet unter 760 mm Druck bei —190°.

In Wasser ist Kohlenoxyd sehr wenig löslich; es löst sich aber sehr leicht in einer ammoniakalischen oder salzsauren Lösung von Kupferchlorür (Cu_2Cl_2), mit dem es eine krystallinische Verbindung bildet; beim Erhitzen der Lösung wird diese Verbindung zerlegt und das Kohlenoxyd wieder ausgeschieden.

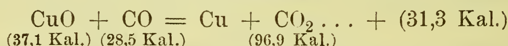
Kohlenoxyd brennt mit schwach leuchtender, schön blauer Flamme, wodurch es von anderen brennbaren Gasen unterschieden werden kann. Mit Luft oder Sauerstoff gemengt bildet es (ähnlich wie Wasserstoff) ein explosives Gemenge:



$$\underset{2\text{ Vol.}}{2CO} + \underset{1\text{ Vol.}}{O_2} = \underset{2\text{ Vol.}}{2CO_2}$$

Die Vereinigung von Kohlenoxyd mit Sauerstoff (die Entzündung des Kohlenoxydes) erfolgt aber nur bei einer sehr hohen Temperatur; eine brennende Kohlenoxydflamme erlischt daher leicht durch Abkühlung. Zur Entzündung eines trockenen Gemenges von Kohlenoxyd mit Sauerstoff bedarf es einer Flamme oder sehr starker Induktionsfunken; dagegen ist ein feuchtes Gemenge von Kohlenoxyd mit Sauerstoff weit leichter entzündbar und brennbar. Es erklärt sich dies daraus, dass Kohlenoxyd sich zunächst mit Wasserdampf zu Kohlendioxyd und Wasserstoff umsetzt ($CO + H_2O = CO_2 + H_2$), der dann mit Sauerstoff wieder zu Wasser verbrennt (s. S. 109 u. 264).

In Folge seiner Oxydirbarkeit vermag Kohlenoxyd viele Metalloxyde in der Glühhitze zu reduziren und zwar wird dabei um so mehr Wärme entwickelt, je leichter sich die Reduktion vollzieht:



$$\underset{(37{,}1\text{ Kal.})}{CuO} + \underset{(28{,}5\text{ Kal.})}{CO} = Cu + \underset{(96{,}9\text{ Kal.})}{CO_2} \ldots + (31{,}3\text{ Kal.})$$

Einige Edelmetalle werden schon in der Kälte aus ihren Salzen durch Kohlenoxyd ausgefällt. So wird aus einer Lösung von Palladiumchlorür ($PdCl_2$) metallisches Palladium, aus Goldchloridlösung metallisches Gold abgeschieden; ein mit Palladiumchlorürlösung befeuchtetes Papier wird daher durch Kohlenoxyd geschwärzt (empfindliche Probe). Aus Lösungen von Platinchlorid scheidet sich beim Einleiten von Kohlenoxyd Platinchlorür aus.

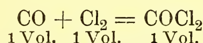
Kohlenoxyd wird nur schwierig zu Kohlenstoff reduzirt. Brennende Körper verlöschen in ihm. Nur durch Kalium wird es in der Hitze unter Abscheidung von Kohle zersetzt. Unter dem Ein-

flusse der dunklen elektrischen Entladung wird es durch Wasserstoff zu Formaldehyd: $CO + H_2 = HCOH$, dem einfachsten, aus Kohlenstoff, Wasserstoff und Sauerstoff bestehenden organischen Körper, durch Wasser zu Ameisensäure verwandelt $CO + H_2O = HCOOH$; vergl. S. 266.

Eingeathmet (Kohlendunst) wirkt das Kohlenoxyd selbst in geringer Menge sehr giftig. Kohlenoxydhaltiges Blut ist durch scharfe Spektralreaktionen leicht zu erkennen.

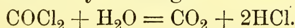
Eine höchst merkwürdige Eigenschaft des Kohlenoxyds ist 1890 von L. Mond im Verein mit anderen Chemikern entdeckt worden: die, sich mit sehr fein vertheiltem Nickel bei 25—30° zu einer flüssigen, leicht flüchtigen Verbindung, dem **Nickelkohlenoxyd** $Ni(CO)_4$ zu verbinden. Auch mit anderen Metallen der Eisengruppe vereinigt sich, wie seitdem beobachtet worden ist, Kohlenoxyd in ähnlicher Weise zu flüchtigen Metallkarbonylen. Das **Nickeltetrakarbonyl** (Nickelkohlenoxyd) $Ni(CO)_4$ ist eine farblose, stark lichtbrechende Flüssigkeit; bei 43° (751 mm Druck) siedet sie; bei —25° erstarrt sie krystallinisch. Ihre Dämpfe zersetzen sich bei 60° unter Explosion; an der Luft brennen sie mit stark russender Flamme [vergl. Zeitschr. f. physik. Chem. 8 (1891), 150].

Als ungesättigte Verbindung vereinigt sich Kohlenoxyd ähnlich wie Aethylen (S. 174), mit 2 Atomen Chlor zu **Kohlenoxydchlorid** oder **Phosgengas** $COCl_2$, dem der Kohlensäure entsprechenden Chlorid:



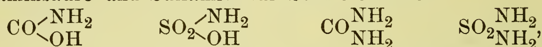
$$\underset{1\text{ Vol.}}{CO} + \underset{1\text{ Vol.}}{Cl_2} = \underset{1\text{ Vol.}}{COCl_2}$$

Man gewinnt es durch Zusammenleiten gleicher Volume Kohlenoxyd und Chlor im direkten Sonnenlicht (daher der Name von *φώς*, Licht und *γεννάω*, erzeuge), ebenso, wenn die Gase über glühenden Platinschwamm oder über Thierkohle geleitet werden. Man erhält es auch durch Einleiten von Kohlenoxyd in Antimonpentachlorid $SbCl_5$. Ueber andere bequeme Darstellungsweisen dieses für die Farbentechnik wichtigen Körpers vergl. Erdmann, Berl. Ber. **26** (1893) II, 1990. Es bildet ein farbloses, erstickend riechendes Gas, dessen Dichte der Molekularformel $COCl_2$ entspricht. Phosgen lässt sich durch Abkühlen leicht verflüssigen; es siedet alsdann bei +8° und besitzt das spez. Gewicht 1,43. Durch Wasser wird es in Chlorwasserstoff und Kohlendioxyd zerlegt:



$$COCl_2 + H_2O = CO_2 + 2HCl.$$

Amidoabkömmlinge der Kohlensäure, die in der organischen Chemie abgehandelt werden, und hier nur erwähnt werden sollen, sind die Amidokohlensäure oder Karbaminsäure $CO\genfrac{}{}{0pt}{}{NH_2}{OH}$ und das Karbamid oder der Harnstoff $CO\genfrac{}{}{0pt}{}{NH_2}{NH_2}$. Sie verhalten sich zur Kohlensäure wie Sulfaminsäure und Sulfamid zur Schwefelsäure:

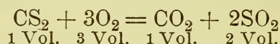


$$CO\genfrac{}{}{0pt}{}{NH_2}{OH} \qquad SO_2\genfrac{}{}{0pt}{}{NH_2}{OH} \qquad CO\genfrac{}{}{0pt}{}{NH_2}{NH_2} \qquad SO_2\genfrac{}{}{0pt}{}{NH_2}{NH_2},$$

und können in entsprechender Weise wie diese, aus Kohlenoxychlorid und Ammoniak erhalten werden. Vom Hydrazin leiten sich ähnliche Verbindungen, die sog. Hydrazide ab, z. B. das Karbohydrazid $CO\genfrac{}{}{0pt}{}{NHNH_2}{NHNH_2}$. Erwähnt sei hier noch das von Curtius und Heidenreich dargestellte Karbazid oder Stickstoffkohlenoxyd $CO\genfrac{}{}{0pt}{}{N_3}{N_3}$, das sich von der Stickstoffwasserstoffsäure herleitende Seitenstück zum Phosgen. Es ist ein krystallisirender, aber ungemein flüchtiger, äusserst explosiver Körper. Auch in ihm zeigt sich, dass die Gruppe N_3 eine ähnliche Rolle zu spielen vermag wie die Halogene. Vergl. Seite 148 und Berl. Ber. **27** (1894) 2684; Journ. f. prakt. Chem. **52** (1895) 454.

Verbindungen des Kohlenstoffs mit Schwefel.

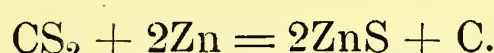
Kohlendisulfid CS_2 oder **Schwefelkohlenstoff** entsteht, entsprechend dem Kohlendioxyd, durch Vereinigung von Kohlenstoff und Schwefel, wenn man Schwefeldämpfe über glühende Kohlen leitet; die entweichenden Dämpfe werden in einer abgekühlten Vorlage verdichtet. Reiner Schwefelkohlenstoff bildet eine farblose, bewegliche, erst bei —116° erstarrende Flüssigkeit von sehr schwach ätherischem, keineswegs unangenehmem Geruche, die das Licht stark bricht; ihr spezif. Gewicht beträgt 1,29 bei 0°. Er ist sehr flüchtig, siedet bei 47°, entzündet sich leicht und verbrennt mit bläulicher Flamme zu Kohlendioxyd und Schwefeldioxyd. Das Gemenge der Dämpfe mit Sauerstoff explodirt angezündet sehr heftig:



$$\underset{1\ \text{Vol.}}{CS_2} + \underset{3\ \text{Vol.}}{3O_2} = \underset{1\ \text{Vol.}}{CO_2} + \underset{2\ \text{Vol.}}{2SO_2}$$

In Stickoxydulgas verbrennen die Dämpfe mit hellleuchtender weisser Flamme. Bläst man auf Schwefelkohlenstoff, der sich in einer Porzellanschale (die die Wärme schlecht leitet) befindet, einen starken Luftstrom, so wird durch die Verdunstung so viel Wärme gebunden, dass die zurückbleibende Flüssigkeit zu einer weissen, schneeartigen Masse erstarrt, die Wasser enthält. In Wasser ist der Schwefelkohlenstoff unlöslich; mit Alkohol und Aether mischt er sich in jedem Verhältniss. Er löst Jod mit violettrother Farbe und ist ein vorzügliches Lösungsmittel für Schwefel, Phosphor, Kautschuk

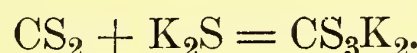
und fette Oele. Leitet man Schwefelkohlenstoff-Dämpfe über erhitzten Zinkstaub, so verbindet sich aller Schwefel mit dem Zink zu Schwefelzink, während der Kohlenstoff als russartige Kohle abgeschieden wird:



$$CS_2 + 2Zn = 2ZnS + C.$$

In gleicher Weise wirken auch die meisten anderen Metalle.

Das Kohlendisulfid steht zu der **Sulfokohlensäure** CS_3H_2 in ähnlicher Beziehung, wie das Kohlendioxyd zur Kohlensäure. Die Salze der Sulfokohlensäure entstehen beim Auflösen von Schwefelkohlenstoff in der Lösung von Schwefelalkali (vergl. Sulfosalze S. 256), z. B.:

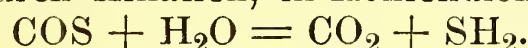


$$CS_2 + K_2S = CS_3K_2.$$

Fügt man zu der Lösung dieser Salze Chlorwasserstoffsäure, so scheidet sich die Sulfokohlensäure CS_3H_2 als ein rothbraunes, leicht zersetzliches Oel aus.

Die dem Kohlenoxyd entsprechende Schwefelverbindung CS ist nicht näher bekannt; es giebt aber eine Schwefel und Sauerstoff enthaltende Verbindung, das

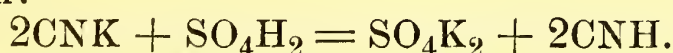
Kohlenoxysulfid COS. Es entsteht in nur geringer Menge, wenn Kohlenoxyd und Schwefeldampf durch ein rothglühendes Rohr geleitet werden, da es bei derselben Temperatur wieder zerfällt. Am leichtesten gewinnt man es durch Erhitzen von Rhodankalium (Schwefelcyankalium CN.SK — siehe organische Chemie) mit verdünnter Schwefelsäure. Kohlenoxysulfid findet sich in einigen Schwefelquellen. Es ist ein farbloses Gas, dessen Geruch an Schwefelwasserstoff erinnert. Es ist leicht entzündlich und verbrennt mit bläulicher Flamme zu Kohlensäure und schwefliger Säure. Es löst sich im gleichen Volum Wasser und zersetzt sich damit allmählich, schneller durch Alkalien, in Kohlendioxyd und Schwefelwasserstoff:



$$COS + H_2O = CO_2 + SH_2.$$

Cyanverbindungen. Von den Kohlenstoffverbindungen seien hier nur noch die Cyanverbindungen erwähnt, da sie auch für die anorganische Chemie von Wichtigkeit sind.

Erhitzt man stickstoffhaltige Kohlenstoffverbindungen mit Kaliumhydroxyd, so erhält man Cyankalium CNK, woraus mit Eisenoxydul das sogenannte gelbe Blutlaugensalz $Fe(CN)_6K_4$ (s. d.) gewonnen wird. Aus diesen beiden Körpern können alle andern Cyanverbindungen dargestellt werden. Sie enthalten die Cyangruppe CN, die sich ähnlich den Gruppen OH, NH_2, CH_3, wie ein einwerthiges Radikal verhält (s. S. 190 u. 195). In ihrem chemischen Verhalten gleicht die Cyangruppe den Halogenen und der Gruppe N_3 der Stickstoffwasserstoffsäure; mit den Metallen bildet sie Cyanmetalle (CNK, CNAg), die den Haloïdsalzen sehr ähnlich sind. Erwärmt man Cyanmetalle mit verdünnter Schwefelsäure, so bildet sich Cyanwasserstoff:



$$2CNK + SO_4H_2 = SO_4K_2 + 2CNH.$$

Cyanwasserstoff CNH ist eine farblose, bewegliche Flüssigkeit von eigenthümlichem Geruch, die bei 27⁰ siedet. Gleich den Halogenwasser-

stoffen ist der Cyanwasserstoff eine Säure, die mit Metallen und Basen Salze bildet: er heisst daher auch Cyanwasserstoffsäure oder Blausäure. Die Blausäure und ihre löslichen Salze sind äusserst starke Gifte. Wird die Cyangruppe aus ihren Verbindungen ausgeschieden, so verdoppelt sie sich und bildet Dicyan oder freies Cyan C_2N_2 (NC—CN), da sie gleich den anderen einwerthigen Gruppen (wie CH_3, vergl. Seite 191) nicht in freiem Zustande bestehen kann.

Die Bildungswärmen der soeben angeführten einfachsten Kohlenstoff-Sauerstoffverbindungen (aus Diamant) entsprechen den Zeichen

$$(C, O) = 26{,}3; \quad (CO, O) = 68{,}0; \quad (C, O_2) = 94{,}3; \quad (CO_2, Aq) = 5{,}8.$$

Wenn ein Element sich mit einem andern nach mehreren Verhältnissen vereinigt, so findet bei der Bindung der ersten Atome gewöhnlich eine etwas grössere Wärmeentwicklung statt, als bei der der folgenden Atome. Dagegen ergeben die obigen Zahlen, dass die Bindung des zweiten Atoms Sauerstoff an Kohlenstoff (CO, O) 68,0 Kalorien entwickelt, die des ersten Atoms (C, O) aber nur 26,3 Kal. Dies lässt sich daraus erklären, dass zur Desaggregation und Vergasung der Kohlenstoffmoleküle Wärme nöthig ist. Nehmen wir an, dass die direkte Bindung des ersten Sauerstoffatoms mit einem freien Kohlenstoffatom ebenfalls 68,3 Kal. entwickelt, so würde daraus folgen, dass durch die Dissoziation von 12 Gew. Theilen Kohle in gasförmige freie Atome 42,0 (= 68,3—26,3) Kalorien gebunden werden.

---

2. Sauerstoffverbindungen des Siliciums.

Siliciumdioxyd SiO_2, **Kieselsäureanhydrid** (Kieselerde), das einzige bekannte Oxyd des Siliciums, bildet als Quarz einen beträchtlichen Bestandtheil der Erdrinde. Quarz krystallisirt hexagonal-tetardoëdrisch, besitzt das spezif. Gew. 2,6 und findet sich durchsichtig und undurchsichtig, farblos oder gelb, braun, rosa, violett gefärbt.

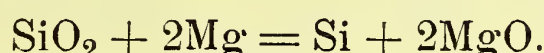
Quarz ist das verbreitetste Mineral; nach Farbe und Aussehen unterscheidet man: farblosen Bergkrystall, braunen Rauchtopas und fast schwarzen Morion, gelben Zitrin, violetten beim Brennen gelb werdenden Amethyst. Gemeiner Quarz ist trübe, wenig durchsichtig, weiss oder gefärbt; er ist wesentlicher Bestandtheil von Granit, Gneiss, Quarzporphyr, Sandstein und anderen Gesteinen; besondere Spielarten davon sind der Faserquarz (Tigerauge, Südafrika), das Asbestfasern einschliessende Katzenauge (Zeylon) u. a. Aus dichtem Quarz besteht der graue Hornstein, der grüne Chrysopras, der rothe oder braune Jaspis u. s. w.

Ebenso wie Quarz ist Tridymit (*τρίδυμοι*, Drillinge) zusammengesetzt; hexagonal krystallisirendes Mineral, das sich in vulkanischen Gesteinen, z. B. dem Trachyt des Siebengebirges bei Bonn findet. Spez. Gew. 2,3.

Künstlich lässt sich Kieselsäureanhydrid in amorphem Zustande durch Glühen des aus Silikaten abgeschiedenen Kieselsäurehydrats gewinnen; doch ist es bei Schmelzoperationen auch in den beiden krystallisirten Formen erhalten worden. Das in der Natur sich

findende Anhydrid ist immer durch fremde Beimengungen verunreinigt; das reinste ist der farblose Bergkrystall.

In Wasser und in allen Säuren mit Ausnahme von Flusssäure ist Siliciumdioxyd unlöslich; durch Flusssäure wird es unter Bildung von Kieselflusssäure und Wasser zersetzt (S. 184). Durch Natrium oder Kalium wird es in starker Glühhitze theilweise zu Silicium reduzirt; sehr leicht gelingt die Reduktion bei Anwendung von Magnesium oder Aluminium [Gattermann, Berl. Ber. **22** (1889) 186; Winkler, ebenda **23** (1890) 2652; vergl. Jahrb. f. Chem. V (1895) 88]:



$$SiO_2 + 2Mg = Si + 2MgO.$$

Künstlich dargestelltes Siliciumdioxyd löst sich in heisser Kali- oder Natronlauge auf; das natürlich vorkommende nur, wenn es höchst fein vertheilt worden ist. Vergl. hierüber Jahrb. f. Chem. VII, (1897), 85. Beim Schmelzen mit den Hydroxyden oder kohlensauren Salzen der Alkalimetalle geben alle Arten der Kieselerde eine glasartige Masse (Wasserglas), die in Wasser löslich ist und kieselsaure Salze, wie SiO_4K_4 oder SiO_3K_2, enthält. Fügt man zu der wässerigen Lösung des Kalium- oder Natriumsalzes Salzsäure hinzu, so scheidet sich eine sehr voluminöse Gallerte ab, die wahrscheinlich aus normaler Kieselsäure (Orthokieselsäure) SiO_4H_4 besteht:



$$SiO_4Na_4 + 4HCl = 4NaCl + SiO_4H_4.$$

Auch beim Zersetzen von Siliciumfluorid mit Wasser bildet sich Orthokieselsäure (s. S. 185). Mit Wasser gewaschen und an der Luft getrocknet, geht die Gallerte in ein feines amorphes Pulver von der Zusammensetzung SiO_3H_2 bez. $3SiO_2, 2H_2O$ über. Bei stärkerem Erhitzen verliert dasselbe nach und nach Wasser, bis es beim Glühen in das Anhydrid übergeht. Die frisch gefällte Kieselsäure ist etwas in Wasser, leichter in verdünnter Salzsäure und auch in Sodalauge löslich. Fügt man daher zu überschüssiger verdünnter Salzsäure eine Lösung von kieselsaurem Natrium, so bleibt die Kieselsäure gelöst. Aus dieser, Salzsäure und Chlornatrium enthaltenden Lösung kann vermittelst Dialyse reine wässerige Kieselsäurelösung erhalten werden.

Man giesst die salzsaure Lösung in den Dialysator: ein Gefäss, das aus einem Glas- oder Guttaperchareifen besteht, dessen eine Seite mit Thierblase oder Pergamentpapier überzogen ist. Den Dialysator a senkt man in ein mit reinem Wasser gefülltes Gefäss b (Fig. 67). Es findet alsdann ein Vorgang statt, der Osmose (von ὠσμός, Antrieb) genannt wird. Kochsalz und Säure dringen durch das Pergamentpapier in das Wasser des Gefässes b, während umgekehrt Wasser von dort in den Dialysator übergeht: für die Kieselsäure ist das Pergamentpapier un-

durchdringlich. Dieser Austausch findet so lange statt, bis die äussere und innere Flüssigkeit denselben Gehalt an diffundirbaren Stoffen aufweisen. Bringt man dann den Dialysator wieder in reines Wasser, so beginnt die Dialyse aufs Neue. Nach mehrmaligem Erneuern des äussern

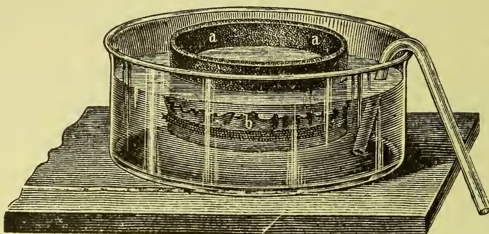


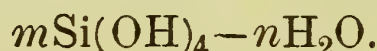
Fig. 67.

Wassers erhält man endlich im Dialysator eine von Chlornatrium und Salzsäure freie Kieselsäurelösung. Durch Eindampfen kann die Lösung verstärkt werden; sie gesteht aber hierbei leicht zu einer Gallerte. Das Nämliche findet auch bei verdünnten Lösungen sofort auf Zusatz selbst sehr geringer Mengen Natriumkarbonat oder beim Einleiten von Kohlensäure statt.

Gleich dem Chlornatrium diffundiren durch Pergamentpapier oder vegetabilische Häute alle krystallisirbaren in Wasser löslichen Stoffe. Man hat dieselben Krystalloïde genannt, zum Unterschiede von den Kolloïden, die nicht diffundiren. Zu diesen gehören Leim (colla, daher der Name Kolloïd), Gummi, Gelatine, Eiweiss, Stärke und die meisten Stoffe, die dem Thier- und Pflanzen-Körper eigenthümlich sind. Gleich der Kieselsäure kennt man diese Kolloïde im flüssigen löslichen und festen gallertartigen Zustande. Auch viele andere Körper (wie Eisenoxyd, Thonerde, Antimonsulfür, auch einige Elemente, wie Schwefel, Silber, Gold, Quecksilber u. a.), die unter gewöhnlichen Bedingungen in Wasser nicht löslich sind, lassen sich in löslichem, kolloïdalen Zustande erhalten.

Ueber „osmotischen Druck“ und Bestimmung des Molekulargewichts durch ihn vergl. unter Lösungen.

Wie schon dargelegt worden, vermögen die mehrbasischen Säuren, wie Schwefelsäure, Phosphorsäure, Arsensäure durch Vereinigung mehrerer Moleküle unter Austritt von Wasser Anhydro- oder Polysäuren zu bilden (s. S. 245). Eine noch grössere Neigung zu derartigen Kondensationen zeigt die Kieselsäure. Sie bildet eine grosse Menge von Polykieselsäuren, wie $Si_2O_3(OH)_2$, $Si_3O_4(OH)_4$, $Si_3O_5(OH)_2$ u. s. w., die sich von der normalen Kieselsäure nach der allgemeinen Formel ableiten:



$$m\mathrm{Si(OH)_4} - n\mathrm{H_2O}.$$

In freiem Zustande sind diese Polysäuren nicht erhalten worden; es scheint aber, dass viele in der Natur vorkommende amorphe Kieselerden, wie Chalcedon (Karneol, Heliotrop, Onyx, Feuerstein),

Opal, Kieselsinter, die beim Glühen 5—15 % Wasser abgeben, solche Polykieselsäuren oder Gemische derselben mit Kieselsäureanhydrid darstellen. Achat besteht aus vielen Lagen von verschiedenfarbigem Chalcedon, Bergkrystall und Amethyst. Die meisten natürlichen Silikate sind Salze von Polykieselsäuren. Die meisten davon entsprechen den Säuren: $Si_2O_5H_2$, $Si_3O_8H_4$, $Si_3O_7H_2$, $Si_4O_{10}H_4$; nur wenige leiten sich von der normalen Kieselsäure ab, wie z. B. der Peridot SiO_4Mg_2.

Dem Kohlendisulfid CS_2 entspricht das Siliciumdisulfid SiS_2, das durch Erhitzen von amorphem Silicium mit Schwefel, oder durch Leiten von Schwefeldämpfen über ein glühendes Gemenge von Siliciumdioxyd mit Kohle erhalten werden kann. Es sublimirt in seideglänzenden Nadeln; durch Wasser wird es in Kieselsäure und Schwefelwasserstoff zersetzt.

Zu der Gruppe von Kohlenstoff und Silicium gehören noch die Elemente **Germanium, Zinn** und **Blei**, die ebenfalls Verbindungen MeO_2 und $Me(OH)_4$ bilden (s. S. 260); da aber ausserdem von ihnen Oxyde und Oxydhydrate der Formen MeO und $Me(OH)_2$ bekannt sind, die sich ganz wie Basen verhalten, d. h. mit Säuren Salze bilden — und da sich hierdurch diese Elemente den Metallen anreihen, so sollen sie auch bei diesen besprochen werden.

Titan. Zirkonium. Thorium.

Ti = 48,1 Zr = 90,6 Th = 232

Wie Vanadin, Niob und Tantal an die Elemente der Phosphorgruppe sich anschliessen (Seite 259), so stehen in ähnlicher Beziehung zur Siliciumgruppe die drei Elemente: Titan, Zirkonium und Thorium (vgl. das periodische System der Elemente, Seite 282):

P = 31,0	V = 51,2	Si = 28,4	Ti = 48,1
As = 75	Nb = 94	Ge = 72	Zr = 90,6
Sb = 120	Ta = 183	Sn = 118,5	Th = 232.

Sie sind dem Zinn sehr ähnlich, doch verhalten sich ihre Verbindungen noch basischer als die des Zinns. Sie sind 4-werthig und bilden Verbindungen der Form MeX_4, wo X 1-werthige Elemente oder Gruppen bezeichnet; Verbindungen der Form MeX_2, die den Zinnoxydulverbindungen entsprechen würden, sind nicht bekannt. Die Hydrate $Me(OH)_4$ und $MeO(OH)_2$ sind basischer als die Zinnsäure; sie bilden mit Säuren ziemlich beständige Salze; ihre Basizität wächst mit den Atomgewichten. Dem entsprechend nimmt ihre Fähigkeit, ihren Wasserstoff gegen Metalle auszutauschen, d. h. sich wie Säuren zu verhalten, allmählich ab: Thoriumhydroxyd $Th(OH)_4$ vermag nicht mehr mit Metallen Salze zu bilden.

Titan.

$Ti = 48,1$.

Titan findet sich in der Natur ziemlich selten; als Titandioxyd TiO_2 (Rutil, Anatas, Brookit) und in titansauren Salzen (Perowskit TiO_3Ca, Titaneisen TiO_3Fe). Freies Titan, von Berzelius durch Erhitzen von Fluortitankalium ($TiFl_6K_2$) mit Kalium erhalten, aber erst von Wöhler als solches erkannt, bildet ein graues, metallisches Pulver. Es verbrennt beim Erhitzen an der Luft und zersetzt Wasser beim Kochen. In verdünnter Salzsäure und Schwefelsäure löst es sich unter Entwicklung von Wasserstoff.

Titanchlorid $TiCl_4$ entsteht, ähnlich wie Siliciumchlorid, beim Ueberleiten von Chlor über ein glühendes Gemenge von Titandioxyd und Kohle. Es ist eine farblose Flüssigkeit vom spezif. Gewicht 1,76, die an der Luft stark raucht (unter Zersetzung in Chlorwasserstoff und Titansäure), bei -25^0 fest wird und bei 136^0 siedet; die Dampfdichte entspricht der Molekularformel $TiCl_4$. Gegen Wasser verhält es sich wie Zinntetrachlorid. Auch eine Titanfluorwasserstoffsäure $TiFl_6H_2$ und deren Salze sind bekannt, die dem Kieselfluorwasserstoff entsprechen.

Titansäure TiO_4H_4 in reinem Zustande zuerst von H. Rose dargestellt, scheidet sich als ein weisses, amorphes Pulver aus, wenn man zu der salzsauren Lösung der titansauren Salze Ammoniak hinzufügt. Ueber Schwefelsäure getrocknet, verliert sie 1 Molekül Wasser und geht in das Hydroxyd $TiO(OH)_2$ über. Aehnlich der Kieselsäure und Zinnsäure bildet Titansäure Polysäuren. In Alkalien und in starken Säuren lösen sich die Hydroxyde zu Salzen.

Beim Glühen geben die Hydroxyde weisses amorphes Titandioxyd TiO_2, das auch krystallisirt als Rutil, Brookit und Anatas erhalten werden kann. Im Wasserstoffstrom geglüht, verwandelt es sich in das Oxyd Ti_2O_3. Titandioxyd ist in Säuren fast unlöslich; nur von Fluorwasserstoffsäure wird es zu Titanfluorid gelöst. Beim Schmelzen mit den Alkalien bildet es Titanate.

Gegen starke Säuren verhalten sich die Hydroxyde TiO_4H_4, TiO_3H_2 u. s. w. wie schwache Basen; sie bilden damit Salze (z. B. $TiO.SO_4$ — Titansulfat), die durch Wasser zersetzt werden. Auch die titansauren Salze der Alkalien (TiO_3K_2 — Kaliumtitanat) sind wenig beständig. Einige Titanate finden sich in der Natur, wie z. B. TiO_3Ca, TiO_3Mg und das sogenannte Titaneisen TiO_3Fe.

Ausser diesen Verbindungen der Form MeX_4 bildet das Titan noch Verbindungen der Sesquioxydform Ti_2O_3 und der Monoxydform TiO bez. Ti_2O_2, wie Ti_2Cl_6 und Ti_2Cl_4; die Sesquioxydverbindungen sind gewöhnlich grün oder violett, die Monoxydverbindungen schwarz oder braun gefärbt.

Mit Stickstoff vermag das Titan verschiedene Verbindungen einzugehen. Erhitzt man Titandioxyd in Ammoniakgas, so erhält man ein dunkelviolettes Pulver von der Zusammensetzung TiN_2. Die Verbindung Ti_5CN_4, das sogenannte Stickstoffcyantitan, bildet sich zuweilen in kupferrothen, metallglänzenden Würfeln in den Hochöfen, wenn titanhaltige Eisenerze verschmolzen werden.

Zirkonium.

$Zr = 90,6$.

Zirkonium findet sich in der Natur ziemlich selten und nur in Verbindung mit andern Elementen vor. Am reichhaltigsten ist es in dem Zirkon (Hyazinth) SiO_4Zr enthalten. Freies Zirkonium ist, wie der Kohlenstoff, in drei allotropischen Arten bekannt. Durch Schmelzen von Kalium-Zirkonium-fluorid mit Aluminium wurde es von L. Troost in glänzenden, harten, stahlgrauen, breiten Krystallblättchen vom spez. Gew. 4,15 erhalten, die in der Knallgasflamme zu Zirkondioxyd verbrennen. Die graphitförmige Art ist ebenfalls von L. Troost dargestellt worden. Amorphes Zirkonium hatte schon Berzelius, der nach dem Entdecker Klaproth sich zuerst mit diesem Elemente beschäftigte, in derselben Weise wie das Titan, als schwarzes, leicht brennbares Pulver abgeschieden. Zirkonchlorid $ZrCl_4$ und Zirkonfluorid $ZrFl_4$ sind den entsprechenden Titanverbindungen ähnlich.

Zirkonsäure $Zr(OH)_4$ ist nicht mit Sicherheit bekannt. Metazirkonsäure $ZrO(OH)_2$ wird durch Ammoniak aus den sauren Lösungen als weisser, voluminöser Niederschlag gefällt, der beim Glühen amorphes weisses Zirkondioxyd (Zirkonerde) ZrO_2 liefert. Es ist auch eine farblose, durchsichtige, krystallisirte Modifikation bekannt, isomorph mit Rutil und Zinnstein. In Kali- und Natronlauge ist Metazirkonsäure unlöslich, nur beim Schmelzen mit den Alkalien und deren Karbonaten giebt sie zirkonsaure Salze, ZrO_3Na_2 und ZrO_4Na_4, die schon durch Wasser, unter Abgabe von Alkali zersetzt werden. Frisch gefällte Metazirkonsäure $ZrO(OH)_2$ löst sich leicht in starken Säuren; Zirkondioxyd löst sich nur in heisser, konz. Schwefelsäure zu $Zr(SO_4)_2$, das aus wässeriger Lösung krystallisirt $(Zr(SO_4)_2 4H_2O)$ erhalten werden kann.

In neuerer Zeit ist Zirkonerde von Bedeutung für das Beleuchtungswesen geworden; sie wird daher fabrikmässig aus Zirkon dargestellt. Das fein gepulverte Mineral wird mit Kohle gemengt und bei schwacher Rothgluth mit Chlorgas behandelt, wobei Siliciumchlorid $SiCl_4$ und Zirkonchlorid $ZrCl_4$ entstehen; oder es wird mit Fluorwasserstoff aufgeschlossen. Schon Berzelius hatte das grosse Lichtemissionsvermögen stark erhitzter Zirkonerde beobachtet. Caron bestimmte 1868 die Grösse desselben für die Temperatur der Knallgasflamme und Tessié du Mothay suchte es praktisch zu verwenden. Linnemann hat dann 1885 die Darstellung von dünnen Zirkonerde-Scheibchen gelehrt, und W. Kochs gelang es bald darauf, die Zirkonerde durch ein eigenthümliches Verfahren zu fritten und in jede beliebige Form zu bringen. Die Haltbarkeit der Zirkonerde-Leuchtkörper in der Knallgasflamme, die Eigenschaft an der Luft nicht zu zerfallen, das starke weisse Licht, das sie auszustrahlen vermögen, dessen kontinuirliches Spektrum die Fraunhofer'schen Linien von A—H umfasst, sind eben so viele Vorzüge dem Drummond'schen Kalklicht gegenüber. Zirkonerde-Licht wird vielfach für Projektions-Lampen, zum Photographiren und bei optischen Untersuchungen verwendet.

Thorium.

$Th = 232$.

Thorium war bis vor kurzer Zeit nur als Bestandtheil einiger seltenen nordischen Mineralien bekannt. Berzelius entdeckte es zuerst im

Thorit von Arendal, später fanden es Wöhler im Pyrochlor und Kersten im Monazit. In vielen Orthiten ist es in kleinen Mengen enthalten. Die gleich zu besprechende Verwendung der Thorerde zu einer eigenthümlichen ausgedehnten Beleuchtungsweise hat das Bedürfniss nach grossen Mengen dieses Körpers entstehen lassen, und man gewinnt ihn heute aus einem reichen Monazit-Vorkommen in Mc. Dowell County, Nord Karolina, welches 5,6 % davon enthält.

Freies Thorium ist durch Reduktion von Kalium-Thoriumfluorid und Kalium-Thoriumchlorid mit Kalium oder Natrium als graues, krystallinisches Metallpulver vom spez. Gew. 11,0 erhalten worden. Seine spez. Wärme beträgt 0,0276. Beim Erhitzen an der Luft verbrennt es zu Thoriumdioxyd, Thorerde ThO_2. Das Metall wird von konz. Schwefelsäure, Salpetersäure, Chlorwasserstoffsäure leicht gelöst. Alkalihydrate lösen es nicht auf. — Thoriumchlorid $ThCl_4$ entsteht durch Einwirkung von Chlorwasserstoff-Gas auf metallisches Thorium; es schmilzt bei Weissgluth, wobei es in weissen Nadeln sublimirt. Seine Dampfdichte entspricht der Formel $ThCl_4$. Es ist löslich in Wasser und liefert Krystalle von der Formel $ThCl_4 8H_2O$. Mit den Alkalichloriden giebt es krystallisirte Doppelchloride. Thoriumfluorid $ThFl_4$ ist ein in Wasser unlösliches weisses Pulver. — Thoriumhydroxyd $Th(OH)_4$ wird durch Fällung mit Ammoniak aus den Thoriumsalzen als weisse Gallerte erhalten. Das Hydroxyd $ThO(OH)_2$ ist nicht bekannt. Beim Glühen von Thoriumhydroxyd $Th(OH)_4$ entsteht weisses Thoriumdioxyd ThO_2, das in verdünnten Säuren unlöslich ist, dagegen von heisser konz. Schwefelsäure in Thoriumsulfat $Th(SO_4)_2$ übergeführt wird. Dieses ist in kaltem Wasser leicht löslich und krystallisirt in farblosen, glänzenden Krystallen von der Formel $Th(SO_4)_2 + 9H_2O$. Beim Kochen der wässerigen Lösung scheidet sich fast alles Thoriumsulfat in verfilzten kleinen Nadeln aus, die sich beim Erkalten langsam wieder lösen. Das Thoriumhydroxyd sowie das Dioxyd bilden mit Alkalien keine Salze. Bemerkenswerth ist der Isomorphismus von Thoriumdioxyd mit Urandioxyd, sowie von Thoriumsulfat und Uranosulfat.

Zu einer weit grösseren Bedeutung wie die Zirkonerde ist die Thorerde für das Beleuchtungswesen durch die Eigenschaft geworden, schon bei der Temperatur der Bunsenflamme weiss glühend zu werden, Lichtstrahlen von jeder Brechbarkeit auszusenden. In sinnreicher Weise ist diese Fähigkeit der Thorerde von Auer von Welsbach zur Konstruktion der Gasglühlicht-Lampe benutzt worden. Feinmaschige, strumpfartige Gewebe von Baumwolle oder Leinen, die mit einer Lösung von Thoriumnitrat und sehr wenig Cernitrat getränkt sind, umgeben die farblose Flamme eines Bunsenbrenners. Nachdem die Pflanzenfaser verbrannt ist, bleibt ein Mantel von Thorerde und Ceroxyd zurück, der genau die ursprüngliche Form des Gewebes besitzt und mit hellem ruhigen Lichte leuchtet. Die gebräuchlichen Glühstrümpfe enthalten 98—99 % Thoroxyd und 2—1 % Ceroxyd; gerade diese Mischung giebt das gewünschte weisse Licht. Das starke Leuchtvermögen beruht nach Bunte auf einer katalytischen Wirkung von fein vertheiltem Ceroxyd, welches eine rasche Verbrennung und dadurch hohe Temperatur hervorruft; das Thoroxyd spielt hiernach im Auerstrumpf nur die Rolle eines feuerbeständigen porösen Trägers für das Ceroxyd.

Bor.

B = 11.

Bor wird gewöhnlich zu den Metalloïden gerechnet, steht jedoch unter ihnen vereinzelt da; es bildet einen Uebergang von den Metalloïden zu den Metallen — wie das seiner Stellung im periodischen System entspricht. Im freien Zustande gleicht es dem Kohlenstoff und Silicium, in seinen Verbindungen dagegen nähert es sich den Metallen Beryllium, Aluminium und Scandium (vgl. das periodische System der Elemente). Mit Wasserstoff bildet es eine gasförmige Verbindung, die jedoch wenig beständig ist und, gleich dem Antimonwasserstoff, leicht in ihre Bestandtheile zerfällt. Seine Sauerstoffverbindung B_2O_3 verhält sich wie ein Säureanhydrid, nähert sich aber solchen Metalloxyden (wie Aluminiumoxyd Al_2O_3), die zugleich als Basen und Säuren wirken können. Bor ist dreiwerthig; es bildet ausschliesslich Verbindungen der Form BX_3.

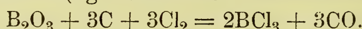
Bor findet sich in der Natur als Borsäure und in Form borsaurer Salze, wie Borax (Natriumsalz), Boracit ($2Mg_3B_8O_{15}+MgCl_2$; Stassfurt). In freiem Zustande tritt es sowohl amorph, als auch krystallisirt auf.

Amorphes Bor entsteht nach Moissan beim Glühen eines Gemenges frisch geschmolzener Borsäure mit eisenfreiem Magnesiumpulver. Durch eine umständliche Bearbeitung der Schmelze erhält man das Bor (mit noch 2% Verunreinigungen) als ein schwarzes Pulver vom spez. Gew. 2,45. Die nach anderen Verfahren dargestellten, bisher für amorphes Bor gehaltenen Körper sind Gemenge von Bor, Boreisen, Borstickstoff u. s. f. gewesen. Das nach Moissan dargestellte amorphe Bor entzündet sich bei 700° an der Luft; Schwefel, Chlor, Brom, Stickstoff, Silber und Platin gehen bei höheren Temperaturen leicht Verbindungen mit ihm ein. Das amorphe Bor besitzt sehr starke Affinität zu Sauerstoff und wirkt daher als kräftiges Reduktionsmittel. Mit Bleisuperoxyd explodirt es schon beim Zusammenreiben. Sauerstoffsäuren werden durch Bor vergleichsweise leicht reduzirt, Chamäleonlösung, Silbernitrat, Eisenchlorid schon in der Kälte.

Krystallisirtes Bor wird durch Glühen von Bortrioxyd mit Aluminium erhalten. Das durch Aluminium ausgeschiedene Bor löst sich im überschüssigen Aluminium und krystallisirt daraus beim Erkalten; löst man das Aluminium in Salzsäure auf, so hinterbleibt das Bor in glänzenden, durchsichtigen, quadratischen Krystallen vom spez. Gew. 2,63, die gewöhnlich etwas gefärbt sind. Diese Krystalle bestehen jedoch nicht aus reinem Bor, sondern enthalten auch Aluminium und Kohlenstoff. Ihrem Glanze, Lichtbrechungsvermögen und ihrer Härte nach gleichen sie ganz dem Diamant. Das krystallisirte Bor ist viel beständiger als das amorphe; es oxydirt sich nicht beim Glühen und wird durch Säuren nur wenig angegriffen. Mit Kalium- und Natriumhydroxyd geschmolzen, geben beide Modifikationen des Bors borsaure Salze.

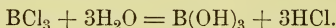
Borwasserstoff, wahrscheinlich BH_3, ist nur gemengt mit Wasserstoff bekannt, mit dem er bei Einwirkung von Salzsäure auf Bormagnesium entweicht. Auch ein fester Borwasserstoff, der durch Erhitzen von Borsäureanhydrid und Natrium oder von Borax mit Magnesiumpulver entsteht, ist nicht rein erhalten worden.

Borchlorid BCl_3 entsteht beim Erhitzen von Bor in Chlorgas und beim Ueberleiten von Chlor über ein glühendes Gemenge von Bortrioxyd und Kohle (vgl. Siliciumchlorid und Aluminiumchlorid):



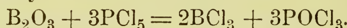
$$B_2O_3 + 3C + 3Cl_2 = 2BCl_3 + 3CO.$$

Es bildet eine farblose Flüssigkeit vom spez. Gew. 1,35, die bei 17⁰ siedet. Seine Dampfdichte entspricht der Molekularformel BCl_3. Es raucht stark an der Luft und zersetzt sich mit Wasser in Borsäure und Chlorwasserstoff:



$$BCl_3 + 3H_2O = B(OH)_3 + 3HCl.$$

Bortrichlorid entsteht auch durch Einwirkung von Phosphorpentachlorid auf Bortrioxyd:



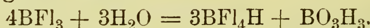
$$B_2O_3 + 3PCl_5 = 2BCl_3 + 3POCl_3.$$

Borfluorid BFl_3 ist dem Siliciumfluorid sehr ähnlich und wird auch auf ähnliche Weise erhalten: durch Einwirkung von Fluorwasserstoff auf Bortrioxyd, oder durch Erwärmen eines Gemenges von Bortrioxyd und Fluorcalcium mit Schwefelsäure:



$$B_2O_3 + 3CaFl_2 + 3SO_4H_2 = 3SO_4Ca + 3H_2O + 2BFl_3.$$

Borfluorid ist ein farbloses, an der Luft stark rauchendes Gas vom spez. Gew. 66 ($O_2 = 32$), das durch starken Druck zu einer Flüssigkeit verdichtet werden kann. Es löst sich äusserst leicht in Wasser (700 Volume in 1 Vol.); aus der Lösung scheidet sich nach einiger Zeit Borsäure aus, während **Borfluorwasserstoffsäure** BFl_4H ($= BFl_3 . FlH$) im Wasser gelöst bleibt:



$$4BFl_3 + 3H_2O = 3BFl_4H + BO_3H_3.$$

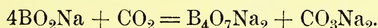
Die Reaktion entspricht der Bildung von Kieselfluorwasserstoff aus Siliciumfluorid (S. 185). Borfluorwasserstoff ist eine einbasische, nur in Lösung und in Form von Salzen bekannte Säure.

Borsäure $BO_3H_3 = B(OH)_3$ findet sich in der Natur frei als *Sassolin* — und gebunden, d. h. in Salzen. In einigen vulkanischen Gegenden, namentlich in Toskana, entweichen aus der Erde Wasserdämpfe (Fumarolen und Soffionen), die geringe Mengen Borsäure enthalten. Diese Dämpfe verdichten sich in kleinen natürlichen Wasseransammlungen (Lagoni) oder werden in gemauerte, mit Wasser gefüllte Bassins geleitet. Beim Einengen der wässerigen Lösung scheidet sich Borsäure aus. Zur Darstellung reiner Borsäure fällt man eine heisse Lösung von Borax (s. u.) mit Salpetersäure. Aus heisser Lösung scheidet sich Borsäure in farblosen,

glänzenden Schuppen aus; sie löst sich in 25 Theilen Wasser von 14°, oder in 3 Theilen von 100°. Die Lösung reagirt gegen Lackmus nur schwach sauer; Kurkumapapier wird nach dem Austrocknen rothbraun gefärbt. Kocht man die Lösung, so verflüchtigt sich mit den Wasserdämpfen Borsäure. Eine alkoholische Lösung der Borsäure brennt mit grüner Flamme. Durch diese Reaktion kann Borsäure leicht nachgewiesen werden.

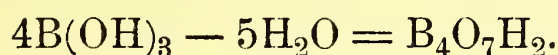
Bei 100° verliert Borsäure 1 Molekül Wasser und geht in *Metasäure* BO_2H über, die bei 140° in *Tetraborsäure* $B_4O_7H_2$ verwandelt wird. Beim Glühen entsteht **Borsäureanhydrid** oder **Bortrioxyd** B_2O_3, eine schmelzbare, glasartige Masse vom spez. Gew. 1,8, die nur bei sehr hoher Glühhitze etwas flüchtig ist. In Wasser löst sich das Anhydrid zu Borsäure.

Borsäure ist eine sehr schwache Säure, die durch die meisten anderen Säuren aus der Lösung ihrer Salze ausgeschieden wird. Beim Schmelzen aber verdrängt sie, in Folge der Schwerflüchtigkeit des Anhydrids, die meisten Säuren aus deren Salzen. Salze der normalen Borsäure $B(OH)_3$ sind nicht bekannt, wohl aber deren Ester, wie $B(O.CH_3)_3$. Die Salze der Metaborsäure wie BO.OK, können krystallisirt erhalten werden, sind aber sehr unbeständig. Schon durch Kohlensäure werden sie unter Bildung von Salzen der *Tetraborsäure* zerlegt:



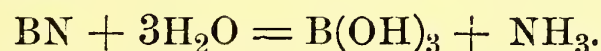
$$4BO_2Na + CO_2 = B_4O_7Na_2 + CO_3Na_2.$$

Diese, von der sich die gewöhnlichen borsauren Salze ableiten (s. *Borax*), kann als eine Anhydrosäure aufgefasst werden, entstanden durch Zusammentreten von 4 Molekülen der trihydrischen Borsäure (vgl. S. 274):



$$4B(OH)_3 - 5H_2O = B_4O_7H_2.$$

Erhitzt man amorphes Bor in einem Strom von Stickstoff oder Ammoniak, oder glüht man ein Gemenge von Bortrioxyd und Kohle in Stickstoff oder Luft, so bildet sich **Borstickstoff** BN — ein weisses amorphes Pulver, das in der Gasflamme erhitzt mit äusserst starkem, grünlich weissen Licht leuchtet. Leitet man bei 200° Wasserdampf darüber, so bilden sich Borsäure und Ammoniak:



$$BN + 3H_2O = B(OH)_3 + NH_3.$$

Mit Kohlenstoff verbindet sich Bor bei der Hitze des elektrischen Ofens zu *Borkarbid* B_6C, einem Körper, der dem Karborundum ähnlich, aber noch härter wie dieses ist. Borkarbid besteht aus schwarzen glänzenden Krystallen vom spez. Gew. 2,5; es ist ganz ungemein beständig (*Moissan*).

Das periodische System der Elemente.

Im vorhergehenden haben wir die Nichtmetalle, sowie ihre Verbindungen mit Wasserstoff, Halogenen und Sauerstoff kennen gelernt. Ihrem gesammten Verhalten nach ordnen sie sich in vier natürliche Gruppen ein, deren Glieder unverkennbare Familienähnlichkeit mit einander zeigen; nur für Bor haben wir, ebenso wie für Wasserstoff und die neuen Luftbestandtheile, Verwandte nicht angetroffen. Wiederholt ist auf die gradweise Abstufung in der Aehnlichkeit der Gruppenglieder hingewiesen worden, die mit dem Anwachsen des Atomgewichts zusammmen hängt; ebenso auf die Beziehungen der verschiedenen Gruppen zu einander — Verhältnisse, die wir bei den Metallen wiederfinden werden. All' dieses tritt noch schärfer und gesetzmässig hervor, wenn wir die Elemente in der Anordnung betrachten, die ihnen durch das periodische System gegeben wird.

Schon seit den ersten Atomgewichtsbestimmungen hat man Gesetzmässigkeiten zwischen den Atomgewichten und den Eigenschaften der Elemente nachgespürt; am frühesten wohl J. W. Döbereiner, dessen klare und sachliche Betrachtungen von den phantastischen rechnerischen Klügeleien vieler seiner Nachfolger wohlthuend abstechen, besonders auch von denen eines Franzosen de Chancourtois, der neuerdings als Vorläufer von D. Mendelejeff und Lothar Meyer, den Begründern des periodischen Systems, mit Unrecht besonders hervorgehoben worden ist *).

Das periodische System beruht auf der Anordnung der Elemente nach der Grösse ihrer Atomgewichte unter Berücksichtigung des Umstandes, dass in gewissen Zwischenräumen einander ähnliche Elemente wiederkehren. Dadurch gliedert sich die Reihe der Elemente in mehrere „Perioden."

					1)	Li	Be	B	C	N	O	Fl					
					2)	Na	Mg	Al	Si	P	S	Cl					
3)	K	Ca	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Ni	Co	Cu	Zn	Ga	Ge	As	Se	Br
4)	Rb	Sr	Y	Zr	Nb	Mo	—	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd	Jn	Sn	Sb	Te	J
5)	Cs	Ba	La	(Ce	Nd	Pr)	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
6)	—	—	Yb	—	Ta	W	—	Os	Jr	Pt	Au	Hg	Tl	Pb	Bi	—	—
7)	—	—	—	Th	—	Ur	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—

*) Vergl. Döbereiner, Poggend. Ann. **15** (1829) 301; L. Meyer, Ann. Chem. Pharm. Suppl. 7 (1871) 354; Mendelejeff, ebenda Suppl. 8 (1872) 133; wieder abgedruckt in Nr. 66 und 68 von Ostwald's „Klassiker der exakten Wissenschaften". Zur Geschichte und Vorgeschichte des periodischen Systems vergl. auch: Mendelejeff, Grundlagen der Chemie (1891) 683, 692; L. Meyer, Moderne Theorien der Chemie (1883) 4. Aufl. 134; ferner Seubert, Zeitschrft. f. anorg. Chem. **9** (1895) 334.

Hierbei ist Wasserstoff, der als familienlos die erste Periode allein bilden müsste, fortgelassen worden, ebenso Helium, Argon und die anderen neu entdeckten Bestandtheile der Luft, da deren chemische Natur uns noch unbekannt ist; auch sind die Plätze von Tellur und Jod vertauscht, in der Voraussetzung, dass das jetzt geltende Atomgewicht von Tellur zu hoch sei (vgl. S. 122).

Das *periodische System* oder das *Gesetz der Periodizität*, welches durch diese Zusammenstellung angedeutet wird, besagt, dass *die Eigenschaften der Elemente periodische Funktionen ihrer Atomgewichte* sind.

Die beiden ersten Reihen, Lithium Li bis Fluor Fl und Natrium Na bis Chlor Cl, stellen zwei aus je 7 Gliedern bestehende Perioden dar, worin die entsprechenden (untereinander stehenden) Glieder grosse, aber nicht volle Analogie aufweisen. Natrium gleicht dem Lithium, Magnesium dem Beryllium, Chlor dem Fluor u. s. f. Alsdann folgen 2 Perioden, die aus je 17 Gliedern bestehen: Kalium K bis Brom Br, und Rubidium Rb bis Jod J. Die Reihen 5 und 6 sind unvollständig und bilden vielleicht zusammen eine Periode; wir wollen sie als solche betrachten. In der Reihe 7 stehen bis jetzt nur zwei Elemente: Thorium = 232 und Uran = 239,5. Auf diese Weise ergeben sich 3 grosse Perioden, deren entsprechende Glieder eine nahezu volle Analogie aufweisen; die Elemente Kalium, Rubidium, Caesium K Rb Cs, Calcium, Strontium, Baryum Ca Sr Ba, Gallium, Indium, Thallium Ga Jn Tl, Arsen, Antimon, Wismuth As Sb Bi u. s. w. sind einander so ähnlich, dass sie an die homologen Reihen der Kohlenstoffverbindungen erinnern (vgl. S. 173) und daher als homologe Elemente bezeichnet werden können. Nur die mittleren Glieder der dritten grossen Periode (Reihe 5 und 6) zeigen einige Abweichungen.

Vergleicht man die grossen mit den kleinen Perioden, so ergiebt sich, dass die ersten Glieder einander ähnlich sind: Kalium, Rubidium, Caesium dem Natrium und Lithium; Calcium, Strontium, Baryum dem Magnesium und Beryllium. Alsdann nimmt die Aehnlichkeit ab, verschwindet scheinbar in den mittleren Gliedern und erscheint erst gegen das Ende der Perioden wieder: Jod und Brom gleichen dem Chlor und Fluor, Tellur und Selen dem Schwefel (und Sauerstoff), Wismuth, Antimon und Arsen dem Phosphor (und Stickstoff) u. s. w. Der Charakter der 3 grossen Perioden weicht daher von dem der 2 kleinen Perioden etwas ab. Aber in allen 5 Perioden zeigt sich eine allmähliche, gesetzmässige Aenderung in den Eigenschaften der nebeneinander stehenden heterologen Elemente. Besonders deutlich ergiebt sich dies bei den physikalischen Eigen-

schaften, die alle in der Mitte der Perioden (sowohl der grossen als der kleinen) ein Maximum oder Minimum aufweisen.

Die gleiche Gesetzmässigkeit zeigt sich bei den 2 kleinen Perioden auch in den chemischen Eigenschaften, namentlich in der Werthigkeit der Elemente in ihren Verbindungen mit Wasserstoff oder mit den Gruppen CH_3, C_2H_5 u. s. w. (durch R bezeichnet; vergl. auch S. 287): die Wasserstoffwerthigkeit steigt und fällt periodisch mit den spezif. Gewichten:

I	II	III	IV	III	II	I
NaR	MgR_2	AlR_3	SiH_4	PH_3	SH_2	ClH.

Dagegen nimmt der Maximalwerth der Elemente Sauerstoff gegenüber allmählich zu (wenn man Chlor in der Ueberchlorsäure als siebenwerthig betrachtet; vergl. S 193 u. 198):

I	II	III	IV	V	VI	VII
Na_2O	MgO	Al_2O_3	SiO_2	P_2O_5	SO_3	(Cl_2O_7)

Etwas abweichend äussert sich die chemische Valenz in den 3 grossen Perioden. In ihnen zeigt sich eine doppelte Periodizität, so z. B. bei den salzbildenden Oxyden*):

I	II	III	IV	V	VI	VII			
K_2O	CaO	Sc_2O_3	TiO_2	V_2O_5	CrO_3	Mn_2O_7			
				II	II	III	IV	V	VI	VII
				CuO	ZnO	Ga_2O_3	GeO_2	As_2O_5	(SeO_3)	(Br_2O_7).

In Folge dieser doppelten Periodizität sind die ersten 7 und die letzten 7 Glieder der 2 grossen Perioden ihrer Valenz und mithin auch ihren Verbindungen nach den 7 Gliedern der 2 kleinen Perioden ähnlich. Um diese doppelte Periodizität und Analogie zu veranschaulichen, theilt man die 7 ersten und 7 letzten Glieder der grossen Perioden in 2 Reihen ab und stellt sie unter die entsprechenden 7 Glieder der kleinen Perioden. Hierdurch erhalten die mittleren Glieder der grossen Perioden (die auf Tabelle S. 282 sich zwischen den punktirten Linien befinden) eine besondere Stellung, während die homologen Elemente in senkrechten Reihen angeordnet sind:

Li	Be	B	C	N	O	Fl	
Na	Mg	Al	Si	P	S	Cl	
K	Ca	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe Ni Co
Cu	Zn	Ga	Ge	As	Se	Br	
Rb	Sr	Y	Zr	Nb	Mo	—	Ru Rh Pd
Ag	Cd	Jn	Sn	Sb	Te	J	
Cs	Ba	La	Ce	(Nd,Pr)	—	—	
—	—	Yb	—	Ta	W	—	Os Jr Pt
Au	Hg	Tl	Bi	Pb	—	—	

*) Hierbei sind die Elemente mit ihrer höchsten Sauerstoffvalenz

In gleicher Weise sind die Elemente mit abgerundeten Atomgewichten in der Tabelle Seite 286 zusammengestellt.

Bei der ersten Aufstellung dieser Tabelle mussten die damals geltenden Atomgewichte von Indium und Uran verdoppelt werden, wenn diese Elemente den Platz einnehmen sollten, der ihnen nach dem periodischen System zukommt. Diese Abänderungen haben sich durch spätere Untersuchungen als vollkommen begründet erwiesen. Auch die damals geltende Reihenfolge Gold, Iridium, Platin, Osmium entsprach nicht dem periodischen System, das vielmehr die folgende verlangte: Osmium, Iridium, Platin, Gold. Auch dieser Forderung wurde bei einer Neubestimmung der Atomgewichte dieser Elemente durch Seubert völlig entsprochen [Ann. Chem. (1891) **261**, 272].

Das periodische System bot demnach in diesen Fällen eine Kontrole für die Atomgewichtswerthe, die früher ganz regellos und zufällig zu sein schienen; und hiernach sind wir auch berechtigt, das Atomgewicht des Tellurs bis auf Weiteres als zu hoch bestimmt anzunehmen. Sollte dennoch dieser Werth sich schliesslich höher als der für das Atomgewicht des Jods erweisen, so würde dadurch das periodische System in seinen Grundlagen erschüttert werden; es würde alsdann den Anspruch verlieren, ein Naturgesetz zu sein — denn ein solches duldet keine Ausnahme.

Auf Grund des periodischen Systems hat Mendelejeff in einer Weise, die der Vorausberechnung des Neptuns durch Leverrier gleicht, das Dasein von Elementen vorhergesehen, die den noch freien Stellen der Tabelle entsprechen. In der That sind seitdem schon drei solcher Lücken durch die Entdeckung von Scandium, Gallium und Germanium ausgefüllt worden; ihre Eigenschaften stimmen mit denen, die Mendelejeff für sie vorausgesagt hat, völlig überein. [Hier mag erwähnt werden, dass auch Döbereiner auf Grund des von ihm aufgestellten „Gesetzes" der Trias — Cl, Br, J; Li, Na, Ka; Ca, Sr, Ba u. s. w.; $\frac{Cl + J}{2} = Br$ u. s. w. — zwei Elemente, die sich mit Fluor, und eins, das sich mit Phosphor und Arsen zu einer Trias ergänzen sollte, ja sogar ihren Entdecker vorausgesagt hat — freilich, ohne dass die Erfüllung gefolgt wäre.] Gegenwärtig fehlt von den Elementen der vier ersten Perioden nur das erste Homologe des Mangan's mit dem Atomgewichtswerthe von ungefähr 100; in den sehr unvollständigen Reihen der Periode V finden vielleicht die noch wenig erforschten, S. 13 erwähnten Elemente Platz. Vergl. auch S. 283.

Aus der Stellung eines Elementes im periodischen System ergeben sich fast alle seine physikalischen und chemischen Eigenschaften. Wir werden auf diese Beziehungen bei den einzelnen Gruppen der Metalle näher eingehen und beschränken uns hier darauf, einige allgemeine Beziehungen und den Zusammenhang der Atomgewichte mit der chemischen Valenz der Elemente hervorzuheben.

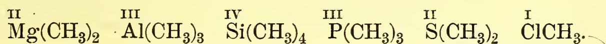
---

aufgeführt. Ueberbromsäureanhydrid Br_2O_7 ist noch nicht dargestellt ebensowenig Selensäureanhydrid SeO_3, wovon es jedoch Abkömmlinge giebt Eisen, Kobalt, Nickel sind weggelassen, da deren höchste Oxyde zu wenig bekannt sind.

Periodisches System der Elemente (abgerundete Atomgewichte).

		I Gruppe	II Gruppe	III Gruppe	IV Gruppe	V Gruppe	VI Gruppe	VII Gruppe	VIII Gruppe		
Wasserstoffverbindungen Höchste salzb. Oxyde		— M_2O	— MO	— M_2O_3	MH_4 MO_2	MH_3 M_2O_5	MH_2 MO_3	MH M_2O_7	MO_3	MO_2	MO (M_2H)
I.	1.	Li 7	Be 9	B 11	C 12	N 14	O 16	Fl 19			
II.	2.	Na 23	Mg 24	Al 27	Si 28	P 31	S 32	Cl 35,4			
III.	3.	K 39	Ca 40	Sc 44	Ti 48	V 51	Cr 52	Mn 55	Fe 56	Ni 59	Co 59
	4.	Cu 63	Zn 65	Ga 70	Ge 72	As 75	Se 79	Br 80			
IV.	5.	Rb 85	Sr 87	Y 89	Zr 90	Nb 94	Mo 96	—100	Ru 102	Rh 103	Pd 106
	6.	Ag 108	Cd 112	Jn 114	Sn 118	Sb 120	(?) Te 127	J 126,5			
V.	7.	Cs 133	Ba 137	La 138	Ce 140	(Pr 140, Nd 144)	—	Sa 150	—	—	—
	8.	—	—	—	—	—	—	—			
	9.	—	—	Yb 173	—	Ta 183	W 184	—	Os 191	Jr 193	Pt 195
	10.	Au 197	Hg 200	Tl 204	Pb 207	Bi 208	—	—			
		—	—	—	Th 232	—	Ur 239	—			

Besonders deutlich stellt sich im periodischen System das Verhältniss der Metalloïde zu den Metallen dar. Die ersten Glieder aller Perioden bestehen aus den elektropositiven Metallen, welche die stärksten Basen bilden — den Alkalimetallen Cs, Rb, K, Na, Li und den Erdalkalimetallen Ba, Sr, Ca, Mg und Be. Die basische Natur schwächt sich in den folgenden heterologen Gliedern nach und nach ab und geht allmählich in die ektronegative der säurebildenden Metalloïde über; die letzten Glieder bestehen aus den kraftvollsten Metalloïden Fl, Cl, Br, J. Hierbei zeigt es sich, dass in den Perioden mit den grösseren Atomgewichten das basisch metallische Wesen das metalloïde immer mehr überragt. Die erste Periode enthält 5 Metalloïde (B, C, N, O, Fl), die zweite nur 4 (Si, P, S, Cl), die vierte und fünfte Periode nur je 3 (oder 2) Metalloïde (As, Se, Br und Sb, Te, J), die zudem immer weniger negativ werden. Mit der metalloïden Natur ist die Fähigkeit zur Bildung *flüchtiger* Wasserstoffverbindungen verbunden. Aehnliche flüchtige Verbindungen geben die Metalloïde auch mit den einwerthigen organischen Gruppen (CH_3, C_2H_5, C_3H_7 u. s. w.), die in vielen Beziehungen dem Wasserstoff gleichen. Solche metallorganische Verbindungen, worin die Elemente dieselbe Valenz wie in den Wasserstoff-Verbindungen äussern, bilden auch die den Metalloïden sich anschliessenden Metalle:

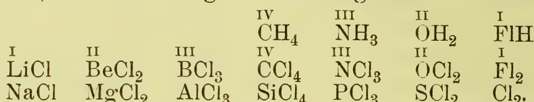


$\overset{II}{Mg}(CH_3)_2$ $\overset{III}{Al}(CH_3)_3$ $\overset{IV}{Si}(CH_3)_4$ $\overset{III}{P}(CH_3)_3$ $\overset{II}{S}(CH_3)_2$ $\overset{I}{Cl}CH_3$.

Ihre Beständigkeit nimmt aber mit der zunehmend basischen Natur der Metalle allmählich ab; daher erstreckt sich die Fähigkeit, solche Verbindungen zu geben, in den 3 grossen Perioden nur bis zum Zink, Cadmium und Quecksilber.

In Folge des Gegensatzes zwischen den Enden der Perioden ergeben sich in der die doppelte Periodizität der grossen Perioden darstellenden Tabelle (S. 281 u. 286) bei den 7 lothrechten Gruppen je 2 Untergruppen: links die mehr positiven basischen, rechts die mehr negativen, metalloïden Elemente. So steht in der Gruppe VI, ausser O und S (zu den kleinen Perioden gehörend), die mehr basische Untergruppe Cr, Mo, W und die metalloïde Se und Te; in der Gruppe II stehen die stark basischen Metalle Ca, Sr, Ba und die weniger basischen Schwermetalle Zn, Cd, Hg. Die Elemente der Gruppe VIII bilden den allmählichen Uebergang zwischen diesen Untergruppen.

Periodizität der chemischen Valenz. Die Gruppe I der Tabelle umfasst die einwerthigen Metalle, die Gruppe II die zweiwerthigen. In der Gruppe III findet sich das dreiwerthige Metalloïd Bor und die dreiwerthigen Metalle Al, Sc, Y und Ga, In, Tl. In der vierwerthigen Gruppe des Kohlenstoffs erreicht die Valenz ihr Maximum; von da nimmt die Werthigkeit mit Erhöhung des Atomgewichtes stufenweise ab: Die Gruppe des Stickstoffs ist dreiwerthig, die Gruppe des Sauerstoffs zweiwerthig, die Gruppe der Halogene einwerthig. Diese Werthigkeit leitet sich aus den Verbindungen mit Wasserstoff und Kohlenwasserstoffgruppen (vgl. Seite 287), oder, wo solche nicht bekannt sind, wie für das Bor und viele Metalle, aus den Halogenverbindungen ab:



			IV	III	II	I
			CH_4	NH_3	OH_2	FlH
I	II	III	IV	III	II	I
$LiCl$	$BeCl_2$	BCl_3	CCl_4	NCl_3	OCl_2	Fl_2
$NaCl$	$MgCl_2$	$AlCl_3$	$SiCl_4$	PCl_3	SCl_2	Cl_2.

Die Elemente der 4 ersten Gruppen vermögen mit den Halogenen keine höheren Verbindungen zu geben*). Dagegen sind die höheren Analogen des Stickstoffs, wie auch andere Metalloïde, befähigt, sich auch mit einer grösseren Anzahl von Halogenatomen zu verbinden (vgl. S. 193). Die höhere Werthigkeit dieser Elemente äussert sich noch deutlicher in den mehr beständigen Sauerstoffverbindungen. Stellen wir die höchsten Oxyde der 7 Gruppen, von denen Salze bekannt sind (die salzbildenden Oxyde), zusammen, so erhalten wir folgende Reihe:



I	II	III	IV	V	VI	VII
Li_2O	BeO	B_2O_3	CO_2	N_2O_5	SO_3	(J_2O_7).

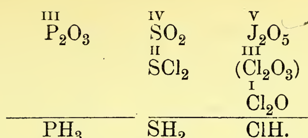
Die Elemente der vier ersten Gruppen zeigen mithin in ihren Sauerstoffverbindungen dieselbe Werthigkeit, wie in den Verbindungen mit Wasserstoff (oder Kohlenwasserstoffradikalen) und den Halogenen; in den drei letzten Gruppen dagegen zeigt sich ein stetiges Anwachsen der Werthigkeit zum Sauerstoff**).

Ausser diesen höchsten Oxyden, die sich durch ihre grössere Beständigkeit auszeichnen, bilden die Elemente der drei letzten Gruppen noch niedrigere Oxyde, indem sie auf solche Weise zur Wasserstoffwerthigkeit zurückkehren:

---

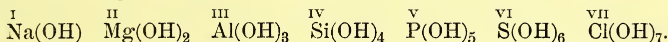
*) Erst neuerdings sind Halogenverbindungen des Caesiums und Rubidiums von der Formel CsM_3 und CsM_5 dargestellt worden; vergl. bei Caesium.

**) Die Verbindung S_2O_7, Schwefelheptoxyd (vgl. S. 215), fügt sich allerdings dieser Reihenfolge nicht ein; sie gehört sehr wahrscheinlich zu den eigentlichen Superoxyden mit der Kette –O–O–, so dass man aus ihrer Zusammensetzung einen sicheren Schluss auf die Valenz des Schwefels nicht ziehen kann (vergl. S. 192 und 227).



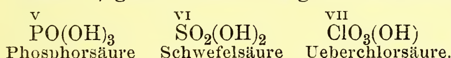
$\overset{III}{P_2O_3}$	$\overset{IV}{SO_2}$	$\overset{V}{J_2O_5}$
	$\overset{II}{SCl_2}$	$(\overset{III}{Cl_2O_3})$
		$\overset{I}{Cl_2O}$
PH_3	SH_2	ClH.

Entsprechend den Oxyden sind die Hydroxylverbindungen (Hydroxyde oder Hydrate) der Elemente der 7 Gruppen gebaut. Wir haben unter ihnen folgende Grenzreihe, als Ausdruck der Maximalvalenz (vgl. S. 192):



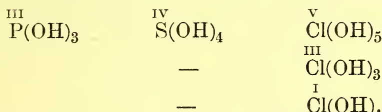
$$\overset{I}{Na}(OH) \quad \overset{II}{Mg}(OH)_2 \quad \overset{III}{Al}(OH)_3 \quad \overset{IV}{Si}(OH)_4 \quad \overset{V}{P}(OH)_5 \quad \overset{VI}{S}(OH)_6 \quad \overset{VII}{Cl}(OH)_7.$$

Die Hydroxylverbindungen der Elemente der 4 ersten Gruppen bestehen im freien Zustande, ausgenommen die Kohlenstoffverbindung $C(OH)_4$, von der jedoch einige Abkömmlinge bekannt sind. Die Hydroxyde der Gruppe I sind stark basisch, bei denen der folgenden Gruppen schwächt sich das basische Wesen stufenweise immer mehr ab, bis zu dem schwach sauren Hydrate $Si(OH)_4$. Die Hydrate der drei letzten Gruppen sind saurer Natur, entweder unbeständig oder nicht bekannt. Indem sie 1, bezw. 2 und 3 Moleküle Wasser verlieren, gehen sie in die gewöhnlichen Säuren über:



$\overset{V}{P}O(OH)_3$	$\overset{VI}{S}O_2(OH)_2$	$\overset{VII}{Cl}O_3(OH)$
Phosphorsäure	Schwefelsäure	Ueberchlorsäure.

Aehnlich verhalten sich die Hydroxyde:



$\overset{III}{P}(OH)_3$	$\overset{IV}{S}(OH)_4$	$\overset{V}{Cl}(OH)_5$
	—	$\overset{III}{Cl}(OH)_3$
	—	$\overset{I}{Cl}(OH)$.

Von dem Hydrate $S(OH)_4$ leitet sich die schweflige Säure $SO(OH)_2$ ab; von dem Hydrate $Cl(OH)_5$ die Chlorsäure $ClO_2.OH$, von dem Hydrate $Cl(OH)_3$ die chlorige Säure $ClO.OH$. Die Hydrate $P(OH)_3$, $ClOH$ sind sehr unbeständig; das erste lagert sich, wie es scheint, leicht in $HPO(OH)_2$ um (vgl. S. 247).

In gleicher Weise sind schon bei Ueberjodsäure, Schwefelsäure und Salpetersäure die sogenannten Krystallwasserhydrate, die man auch als Molekularverbindungen auffasst, als Hydroxylverbindungen erklärt worden. Dies lässt sich auch für viele Salze mit Krystallwasser durchführen.

Wie man aus dem Angeführten ersieht und wie in der Folge noch näher dargelegt werden soll, steht die Werthigkeit der Elemente in einem regelmässigen Zusammenhange mit ihren Atomgewichten. Aber auch hier tritt uns wieder ein Umstand entgegen,

auf den schon früher hingewiesen wurde: die Werthigkeit eines Elements ist mitbedingt von der Natur des anderen Elements, womit es sich verbindet, und ebenso von den Bedingungen, worunter dies geschieht. Nur die Werthigkeit dem Wasserstoff gegenüber ist eine konstante; dagegen wechselt die Werthigkeit zum Sauerstoff und zu den Halogenen nach bestimmten Regeln. Die Valenz ist daher nicht eine unbedingte Eigenschaft der Elemente (v. S. 193).

Aus dem periodischen System, der natürlichen Eintheilung der Elemente, scheint mit Nothwendigkeit hervorzugehen, dass die Atome der chemischen Grundstoffe verschiedene Gefüge oder Verdichtungszustände ein und derselben Ursubstanz sind — die Einheit des Stoffs, die der von uns bereits erkannten Einheit der Kraft entspricht. Nur unter der Voraussetzung eines Urstoffes ist die periodische Abhängigkeit der Eigenschaften der chemischen Elemente von der Grösse der Atomgewichte zu begreifen.

Man hat die Hypothese aufgestellt, diese Ursubstanz sei der Wasserstoff, da es schien, als ob alle Atomgewichte durch ganze Zahlen ausgedrückt werden müssten, d. h. Vielfache des als Einheit genommenen Atomgewichts von Wasserstoff seien (Prout 1815, Meinecke 1818). Nach genaueren, namentlich von Stas mit ausserordentlicher Schärfe ausgeführten Bestimmungen ist dies jedoch nicht allgemein der Fall [J. S. Stas, Untersuchungen über die Gesetze der chemischen Proportionen, über die Atomgewichte und ihre gegenseitigen Verhältnisse. Deutsch von Aronstein. Leipzig 1867]. Dann wurde die Frage aufgeworfen, ob die Abweichungen der Atomgewichte von ganzen Zahlen etwa davon herrühren könnten, dass bei chemischen Umsetzungen der Körper eine gewisse Menge wägbaren Aethers aus- oder eintritt. Versuche von H. Landolt haben jedoch diese Frage in verneinendem Sinne entschieden und dadurch den letzten Ausweg geschlossen, welcher der Hypothese von Prout und Meinecke noch offengeblieben war [Berl. Ber. **26** (1893) II, 1820].

Indessen muss darauf hingewiesen werden, wie offenbar nicht nur das Atomgewicht allein die Eigenschaften eines Elementes bedingt, sondern auch Molekulargewicht und Energieverhältnisse im Molekül hierauf grossen Einfluss haben. Nur unter dieser Annahme lässt sich das Auftreten allotroper Modifikationen eines Elementes erklären, die sich in ihrem allgemeinen Verhalten oft mehr von einander unterscheiden, wie zwei verschiedene, aber mit einander

verwandte Elemente. Das treffendste Beispiel hierfür liefert der Phosphor in seinen verschiedenen Abarten; ähnliche Verhältnisse haben wir beim Kohlenstoff — Russ, Graphit, Diamant, — und beim Sauerstoff — gewöhnlicher Sauerstoff und Ozon — kennen gelernt. Nur die Fähigkeit, eine begrenzte Anzahl andersartiger Atome zu binden, bleibt in allen Spielarten eines Elements erhalten. So liefert der rothe Phosphor bei der Oxydation die nämlichen Oxyde und Säuren wie der gelbe, wenn auch unter anderen äusseren Bedingungen; und aus dem Diamanten entsteht beim Verbrennen dieselbe Kohlensäure, wie aus Russ und Graphit. Als Funktion des Atomgewichtes erscheint demnach vor allem die Valenz, die ein Element anderen Elementen gegenüber bekundet; seine physikalischen Eigenschaften dagegen sind auch von dem Molekulargewicht und den Energieverhältnissen im Molekül abhängig.

Das dem periodischen System zu Grunde liegende Gesetz werden wir erst dann mit voller Klarheit erkannt haben, wenn es möglich sein wird, auch die Eigenschaften der verschiedenen Abarten eines Grundstoffes aus seinem Atomgewichte herzuleiten.

Andererseits lehren uns gerade diese allotropen Modifikationen, dass durch verschiedenartige Anordnung gleichartiger Atome Körper entstehen können, in denen nur eine wissenschaftlich geschärfte Beobachtung Abarten eines und desselben Stoffes zu erkennen vermag. In ähnlicher Weise könnten die Elemente aus Abarten eines einzigen Urstoffes bestehen.

Die Metalle.

Wenngleich zwischen Metallen und Nichtmetallen eine scharfe Grenze nicht ziehbar ist, so lässt sich doch der Gegensatz, worin diese beiden Körperklassen ihrem Gesammtverhalten nach stehen, nicht verkennen; er kommt auch im periodischen System der Elemente deutlich zum Ausdruck (s. S. 287). Physikalisch ist ein Element als Metall durch das „metallische“ Aussehen und durch Leitfähigkeit für Wärme und Elektrizität gekennzeichnet; chemisch hauptsächlich dadurch, dass seine Sauerstoffverbindungen Basen sind; jedoch werden dieselben mit Zunahme der Sauerstoffatome immer schwächer und gehen schliesslich in Säuren über. Von Metallen sind gasförmige Wasserstoffverbindungen nicht bekannt.

Physikalische Eigenschaften der Metalle.

Mit Ausnahme des Quecksilbers sind alle Metalle bei gewöhnlicher Temperatur feste, wenig flüchtige Körper. Sie sind undurchsichtig; nur einige, wie Gold, lassen, in dünne Blättchen ausgeschlagen, das Licht etwas durchscheinen. In zusammenhängender Masse zeigen sie Metallglanz und besitzen meistens eine weissgraue Farbe; nur Gold und Kupfer sind lebhaft gefärbt.

Die meisten Metalle krystallisiren in Formen des regulären Systems; nur solche, die den Uebergang zu den Metalloïden bilden, sind nicht regulär. So krystallisirt Wismuth, wie Antimon, in hexagonalen, Zinn in quadratischen Formen.

Die Dichte (das spezif. Gewicht) der Metalle schwankt von 0,59 bis 22,5, wie aus folgender Zusammenstellung ersichtlich ist:

Lithium	0,59	Rubidium	1,52
Kalium	0,87	Calcium	1,57
Natrium	0,97	Magnesium	1,74

Aluminium	2,6	Silber	10,5
Baryum	3,75	Blei	11,37
Germanium	5,47	Palladium	11,5
Zink	7,1	Thallium	11,8
Zinn	7,3	Quecksilber	13,55*)
Eisen	7,8	Gold	19,3
Kobalt	8,5	Platin	21,5
Kupfer	8,9	Iridium	22,4
Wismuth	9,8	Osmium	22,5

Im Allgemeinen nimmt die Dichte der Metalle wie auch der Metalloïde mit dem Atomgewichte zu; sie steht in einer periodischen Abhängigkeit davon. Die ersten Glieder aller Perioden haben niedrige spezif. Gewichte; diese wachsen allmählich bis zur Mitte der Perioden, wo sie einen höchsten Werth erreichen, und nehmen dann wieder ab (s. S. 284). Noch deutlicher werden diese Beziehungen, wenn man nicht die spezif. Gewichte, sondern die Atomvolume vergleicht, d. h. die Quotienten aus den Atomgewichten (A) und der Dichte (d):

$$\frac{A}{d} = \text{Atomvolum.}$$

Diese Quotienten drücken die relativen Volume der Atome (im festen oder flüssigen Zustande) aus. So ist das Atomvolum des Lithiums $\frac{7,03}{0,59} = 11,9$, das des Kaliums $\frac{39,15}{0,87} = 45,0$ d. h. auf 1 At. Kalium kommt im Kaliummetall ein $\frac{45,0}{11,9} = 3,8$ mal grösserer Raum, wie auf 1 At. Lithium im Lithiummetall. Die periodischen Veränderungen der Atomvolume sind denen der spezif. Gewichte entgegengesetzt, da die Atomvolume durch Division der Atomgewichte durch die spezif. Gewichte erhalten werden. Daher nehmen die Atomvolume von den ersten Gliedern der Perioden an allmählich ab, erreichen in der Mitte der Perioden den niedrigsten Werth und wachsen dann wieder bis zu den letzten Gliedern. Dagegen zeigt sich bei den homologen Elementen (der senkrechten Reihen) mit Erhöhung der Atomgewichte fast stets eine Zunahme der Atomvolume.

Die Metalle, deren Dichte weniger als 5 beträgt, nennt man Leichtmetalle, die übrigen Schwermetalle. Die natürlich vorkommenden Verbindungen der Schwermetalle werden Erze genannt.

*) Flüssig; fest: 14,2.

Die meisten Metalle sind geschmeidig und zähe, d. h. sie können in dünne Platten ausgeschlagen und zu Draht ausgezogen werden; am geschmeidigsten sind Gold und Silber. Nur wenige, wie Wismuth und Zinn, die sich den Metalloïden nähern, sind spröde und lassen sich gleich Antimon und Arsen pulvern.

Alle Metalle sind schmelzbar, einige nur bei sehr hohen Temperaturen; hier folgen die Schmelzpunkte der Wichtigsten:

Quecksilber	-39^0	Aluminium	650^0
Rubidium	$+38^0$	Germanium	900^0
Kalium	62^0	Silber	960^0
Natrium	96^0	Gold	1060^0
Zinn	230^0	Kupfer	1090^0
Wismuth	265^0	Gusseisen	1150^0
Kadmium	320^0	Schmiedeeisen	1600^0
Blei	330^0	Platin	1775^0
Zink	420^0	Iridium	1950^0

Noch schwerer schmelzbar wie Platin sind Ruthenium und Osmium, ferner Chrom, Molybdän, Uran, Wolfram und Vanadin.

Die leicht schmelzbaren Metalle sind auch vergleichsweise leicht flüchtig, Quecksilber siedet bei 357^0, Kalium und Natrium gegen 700^0, Kadmium bei 770^0, Zink gegen 950^0; auch die schwer schmelzbaren Metalle lassen sich im elektrischen Ofen verdampfen. Die Metallboride, Silicide und Karbide dagegen (s. S. 185) widerstehen Temperaturen, wobei Platin, Kalk und sogar Kohle sich verflüchtigen (Moissan).

Alle diese physikalischen Eigenschaften stehen in periodischer Abhängigkeit von den Atomgewichten, wie dies bei den einzelnen Gruppen näher ausgeführt werden wird.

Die höchste, für wissenschaftliche und gewerbliche Zwecke erreichbare Temperatur belief sich bis vor wenigen Jahren auf ung. 2000^0. Der Gedanke, die Wärme des elektrischen Flammenbogens zum Erweitern dieser Temperaturgrenze zu benutzen, ist nicht neu; die nutzbare Ausführung gelang aber erst dem franz. Chemiker H. Moissan durch den Bau des elektrischen Ofens. Dessen Prinzip beruht darauf, die zu erhitzenden Körper in einem möglichst kleinen, von feuerfesten Stoffen umschlossenen Raume der Wärme des elektrischen Flammenbogens auszusetzen, ohne dass sie sich in ihm befinden. Die Wirkungen sind dann nur solche der Wärme, nicht der Elektrizität. Moissan schätzt die dadurch erreichbare Temperatur auf mindestens 3500^0. Das erste von ihm 1892 benutzte Ofenmodell wird durch die schematische Abbildung Fig. 67 veranschaulicht. Von zwei gut auf einander gepassten Blöcken aus ungelöschtem Kalk besitzt der untere eine Längsrinne zur Aufnahme der Kohlenelektroden E, und in der Mitte eine kleine Vertiefung zur Aufnahme der Stoffe, worauf die Hitze des Bogens einwirken soll; man kann sie auch in einem kleinen Kohletiegel hineinsetzen. Der obere Block ist an der

Stelle, die sich über dem Lichtbogen befindet, leicht gewölbt; da der Kalk sehr bald oberflächlich schmilzt und glatt wird, so wirkt die Wölbung wie ein Wärmereflektor. Ueber die verschiedenen Bauarten der jetzt so vielfach benutzten elektrischen Oefen vergl. H. Moissan, der elektr. Ofen; deutsch von Zettel, Berlin 1897; ferner das S. 175 erwähnte Werk von Liebetanz S. 38—79. Vergl. auch die Zusammenstellung in Zeitschr. f. anorg. Chem. 22 (1896) 293.

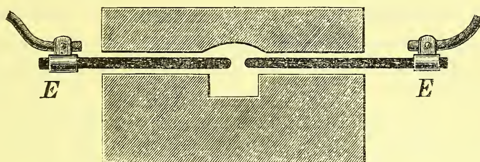


Fig. 67.

Spezifische Wärme. Atomwärme.

Unter den physikalischen Eigenschaften der Metalle ist die spezifische Wärme in chemischer Beziehung desshalb von besonderer Wichtigkeit, weil sie zur Bestimmung des Atomgewichtes dienen kann.

Spezifische Wärme eines Körpers ist die Wärmemenge, die seine Masseneinheit um 1⁰ erwärmt. Wärmemengen messen wir, wie früher erörtert, entweder nach der grossen oder der kleinen Kalorie (s. S. 63); je nachdem wir die eine oder die andere wählen, wird der Ausdruck für die Masseneinheit 1 Kilogramm oder 1 Gramm. Da Wasser unter allen Körpern die grösste spezifische Wärme besitzt und dieselbe zugleich als Einheit dient, so giebt für die anderen Körper die spezische Wärme den Bruchtheil einer Kalorie an, der ihre Masseneinheit um 1^0 erwärmt.

Unter Atomwärme eines Elementes versteht man das Produkt aus seiner spezifischen Wärme (w) und seinem Atomgewichte (A). Dulong und Petit haben 1818 die merkwürdige Thatsache aufgefunden, dass die Atomwärmen der im festen Aggregatzustande befindlichen Elemente annähernd gleich sind und gegen 6,4 betragen:

$$A \cdot w = 6{,}4.$$

So ist z. B. für Silber $A = 107{,}93$, $w = 0{,}057$, $A \cdot w = 6{,}1$; für Blei $A = 206{,}9$, $w = 0{,}031$, $A \cdot w = 6{,}4$; für Kalium $A = 39{,}15$, $w = 0{,}166$, $A \cdot w = 6{,}5$ — d. h. 107,93 g Silber, 206,9 g Blei, 39,15 g Kalium werden durch annähernd 6,4 kleine Kalorien, oder 107,93 bez. 206,9 bez. 39,15 Kilogramm davon durch 6,5 grosse Kalorien um 1^0 erwärmt. Aus der Gleichung $A \cdot w = 6{,}4$ ergiebt sich zugleich, dass

die spezifischen Wärmen zweier Elemente sich annähernd umgekehrt zu einander verhalten, wie ihre Atomgewichte — je grösser das Atomgewicht, desto kleiner die spezifische Wärme.

Nur bei wenigen Elementen entfernt sich die Atomwärme beträchtlich von dem Mittelwerthe 6,4 — bei Schwefel 5,7, Phosphor 5,9, Silicium 4,6, Germanium 5,6; noch stärker bei Kohlenstoff (2—2,8), Bor 2,6 und Beryllium 3,7. Alle diese Elemente besitzen ein niedriges Atomgewicht und sind Metalloïde oder doch metalloïdähnlich.

Diese Abweichungen vom Mittel erklären sich zum Theil aus der Veränderlichkeit der spezifischen Wärme mit der Temperatur. Schon früher war bekannt, dass sie mit der Temperatur eine geringe Zunahme zeigt, aber erst 1875 ist durch H. F. Weber nachgewiesen worden, dass für die Elemente Kohlenstoff, Bor und Silicium die Zunahme eine sehr beträchtliche ist; oberhalb einer bestimmten Temperatur wird ihre Atomwärme ziemlich konstant und entspricht dann nahezu dem Gesetze von Dulong und Petit. Ein gleiches Verhalten zeigt, nach Nilson, auch das Beryllium:

	w	A	w×A
Diamant, Graphit über 900°	0,459	12,00	5,5
Bor über 600°	0,5	11	5,5
Silicium über 200°	0,204	28,4	5,8
Beryllium über 257°	0,58	9,1	5,3

Die nahe Uebereinstimmung der gefundenen Atomwärmen der Elemente mit dem Mittelwerth ist zweifellos eine gesetzmässige und wir müssen schliessen, dass die geringen Abweichungen zum Theil von Ungenauigkeit der Beobachtungen und nicht völliger Reinheit der untersuchten Körper herrühren, zum Theil aber auch durch uns noch unbekannte Ursachen physikalischer Natur bedingt sind. Die spezifische Wärme kann daher zur Ableitung des Atomgewichtes eines Elementes dienen; *das Atomgewicht ist nahezu gleich dem Quotienten aus 6,4 und der spezifischen Wärme*:

$$A = \frac{6,4}{w}.$$

Die aus der spezifischen Wärme abgeleiteten Atomgewichte der Elemente stimmen mit den aus der Dampfdichte ihrer flüchtigen Verbindungen erschlossenen befriedigend überein. In den Fällen, wo für ein Element flüchtige Verbindungen nicht bekannt sind, dient daher die Bestimmung der spezifischen Wärme als einziges

sicheres Mittel, das wirkliche Atomgewicht festzustellen. So z. B. war für Indium mit grosser Genauigkeit das Aequivalent 38 ($\overset{I}{In}Cl$) durch die Analyse festgestellt; es blieb aber unbekannt, ob dem Atomgewichte nicht die doppelte oder dreifache Grösse zukomme. Die spezif. Wärme des Indiums wurde dann = 0,0569 gefunden, woraus sich das Atomgewicht $\frac{6,4}{0,0569} = 112$ ableitet — eine Zahl, die dem verdreifachten Aequivalentgewichte des Indiums 114 ($= 38 \times 3$) sehr nahe kommt. Hieraus folgt, dass Indium dreiwerthig ist ($InCl_3$) und sein Atomgewicht 114 beträgt.

In ihren festen Verbindungen behalten die Elemente ihre spezif. Wärme bei; die Molekularwärme ist daher nahezu die Summe der Atomwärmen der Elemente, woraus das Molekül zusammengesetzt ist — Gesetz von F. Neumann und H. Kopp. Daher kann die Atomwärme der nicht im starren Zustande bekannten Elemente aus der Molekularwärme ihrer Verbindungen abgeleitet werden. Man findet so folgende Atomwärmen: für Stickstoff 5,0, für Chlor 6, für Sauerstoff 4, für Fluor 5, für Wasserstoff 2,3, für Kohlenstoff 1,8.

Im freien Zustande besitzen die gasförmigen Elemente meist eine geringere Atomwärme, wie aus folgenden Beispielen ersichtlich (w für konstantes Volum):

	A	w	A × w
Sauerstoff	16	0,156	2,5
Wasserstoff	1,01	2,405	2,4
Stickstoff	14,04	0,172	2,4
Chlor	35,45	0,093	3,3

Isomorphismus.

Aus der spezifischen Wärme der festen Körper lassen sich, wie im Vorhergehenden gezeigt wurde, die Atomgewichte der Elemente unmittelbar bestimmen, während aus der Gasdichte flüchtiger Verbindungen die Molekulargewichte und daraus die Atomgewichte erschlossen werden können (vergl. S. 81). Ein drittes, wenn auch weniger allgemeines und auch nicht gleich sicheres Mittel zur Bestimmung der Atomgewichte bietet sich in dem 1819 von E. Mitscherlich entdeckten Isomorphismus. Als Kennzeichen von Isomorphismus zweier Stoffe betrachtet man 1) die Gleichheit der Krystallform, wobei die Symmetrieeigenschaften völlig, die geometrischen Konstanten wenigstens annähernd übereinstimmen (vergl. S. 21 u. 27), 2) die Fähigkeit, innerhalb gewisser Grenzen Mischkrystalle nach beliebigen Mengenverhältnissen ohne Aenderung der Krystallform zu bilden, 3) die Fähigkeit gegenseitiger Ueberwachsung — d. h. Kry-

stalle des einen Stoffes vermögen in übersättigten Lösungen des anderen weiter zu wachsen. Nach Mitscherlich's Entdeckung lässt sich aus dem Isomorphismus zweier Verbindungen auf eine Gleichheit des chemischen Bau's, auf gleichviel Atome im Molekül schliessen. Demnach stehen die Mengen der Elemente, die sich in isomorphen Verbindungen vertreten können, im Verhältnisse der Atomgewichte zu einander, und hierdurch wird die Feststellung eines unsicheren Atomgewichtes möglich. So waren z. B. für Calcium, Strontium und Baryum die Atomgewichte weder aus Dampfdichten noch aus der spezifischen Wärme abgeleitet; die Isomorphie aber vieler ihrer Verbindungen mit denen des Magnesiums entschied dafür, diejenigen Mengen dieser Elemente, die 24,36 Gewichtstheile Magnesium (1 Atom) vertreten, als ihre Atomgewichtswerthe anzunehmen.

Bei dem gegenwärtigen Stande der Chemie spielt jedoch der Isomorphismus als Mittel zur Bestimmung der Atomgewichte nur eine untergeordnete Rolle, zumal da es sehr oft schwierig ist, das Vorhandensein desselben festzustellen — weil die Uebereinstimmung der geometrischen Konstanten nur eine angenäherte zu sein braucht, die Fähigkeit, Mischkrystalle zu bilden, sich in allen denkbaren Abstufungen vorfindet und auch Körper, die nicht die geringste chemische Aehnlichkeit besitzen, die Fähigkeit der Ueberwachsung zeigen. Sehr häufig allerdings besitzen chemisch ähnliche Körper auch gleiche Krystallform; auch wächst die Fähigkeit, Mischkrystalle zu bilden, je mehr sich die Körper in ihrem chemischen Bau gleichen.

Chemische Eigenschaften der Metalle.

Legirungen. Viele Metalle lassen sich durch Zusammenschmelzen derart mit einander mischen, dass nach dem Erkalten eine feste, homogene Masse entsteht, deren Bestandtheile auf mechanische Weise nicht von einander getrennt werden können. Eine solche Mischung zweier oder mehrerer Metalle, die auf einer molekularen Durchdringung beruht und von einem bloss mechanischen Gemenge wohl zu unterscheiden ist, nennt man eine Legirung (legere, zusammennehmen). Bei dem Zusammenschmelzen oder beim Vermischen schon geschmolzener Metalle wird oft, wie bei einer chemischen Vereinigung, eine beträchtliche Wärmemenge entwickelt. Dennoch können die Legirungen im allgemeinen nicht als chemische Verbindungen betrachtet werden, da ihre Zusammensetzung — selbst die der krystallisirten — nur selten atomistischen Verhältnissen entspricht. Wir müssen sie vielmehr als feste Lösungen eines Metalls in einem anderen, oder als solche von Metallverbindungen in einem Metalle betrachten, wenn wir nach Ostwald ein homogenes Gemenge verschiedenartiger Körper (welches keine Unstätigkeitsfläche zeigt) ganz abgesehen von seinem Aggregatzustand als Lösung bezeichnen.

Manche geschmolzene Metalle lassen sich, ähnlich wie Wasser und Alkohol, in jedem Verhältnisse mit einander mischen — so

z. B. Zinn und Blei; andere nur, ähnlich wie Aether und Wasser, in beschränktem Maasse, so z. B. Zink und Blei; die beschränkte gegenseitige Löslichkeit ist überdies der sehr viel häufigere Fall. Im Allgemeinen lassen sich chemisch ähnliche Metalle leichter mit einander legiren als solche, die starke Unterschiede im chemischen Verhalten zeigen.

Wie schon erwähnt, können viele Legirungen krystallisirt erhalten werden, doch sucht man in der Praxis die Krystallisation zu vermeiden, da durch sie Festigkeit, Dehnbarkeit u. a. herabgemindert wird.

Die Dichte einer Legirung lässt sich im Allgemeinen aus der ihrer Bestandtheile nicht berechnen, was bei einem bloss mechanischen Gemenge der Fall sein müsste; manche Legirungen zeigen eine deutliche Verdichtung, so Silbergold, Kupferzinn, Zinnwismuth; andere eine deutliche Ausdehnung: Kupfersilber, Antimonzinn, Zinnblei; noch andere weder Verdichtung noch Ausdehnung: Kupfergold, Antimonwismuth.

Auch die Farbe der Legirungen entspricht nicht dem Mengenverhältniss ihrer Bestandtheile; so sehen Kupferlegirungen mit 30 Proz. Zinn weiss, mit eben soviel Zink rein gelb aus; erst bei 60 Proz. Zink verschwindet der lebhafte Farbenton. Aluminium verändert die Farbe des Kupfers leicht, ebenso Nickel, wie wir an unseren Scheidemünzen sehen, die rund 25 Proz. Nickel und 75 Proz. Kupfer enthalten. Gold besitzt schwach färbende Kraft; Goldsilberlegirungen mit 30 Proz. Gold haben eine rein silberweisse Farbe.

Die Schmelztemperatur einer Legirung liegt im Allgemeinen niedriger, als nach den Schmelztemperaturen ihrer Bestandtheile zu erwarten wäre. Die Legirung von 8 Theilen Blei, 15 Thln. Wismuth, 4 Thln. Zinn und 3 Thln. Kadmium schmilzt schon bei 68^0, obgleich jedes dieser Metalle über 200^0 schmilzt. Kalium (Schmelzp. 62^0) und Natrium (Schmelzp. 96^0) vereinigen sich im Verhältniss ihrer Atomgewichte zu einer Legirung, die bei gewöhnlicher Temperatur flüssig wie Quecksilber ist.

Häufig zeigen geschmolzene Legirungen bei langsamem Abkühlen das Bestreben, sich in mehrere Verbindungen zu trennen, die sich nach Zusammensetzung, Schmelzbarkeit u. a. von einander unterscheiden. Aus manchen Legirungen scheiden sich hierbei auch reine Metalle ab. Man bezeichnet diesen Vorgang, der für die Metallgewinnung von grosser Bedeutung ist, als Saigerung (vergl. bei Silber).

Säuren gegenüber sind Legirungen oft widerstandsfähiger, als die Einzelmetalle; ofmals jedoch lösen sie sich in Säuren, auch

wenn der eine Bestandtheil für sich darin unlöslich ist. So wird eine Legirung von 56,5 Proz. Kupfer und 43,5 Proz. Zink von Salpetersäure kaum angegriffen und aus Goldsilberlegirungen bei vorwiegendem Goldgehalt durch Salpetersäure Silber nicht herausgelöst; erst wenn auf 1 Th. Gold 3 Thle. Silber kommen, wirkt Salpetersäure silberlösend ein (Scheidung durch die Quart).

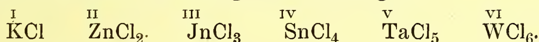
Quecksilber vermag fast alle Metalle aufzulösen und mit ihnen Legirungen zu bilden, die gewöhnlich krystallisationsfähig sind; sie werden Amalgame genannt (von μάλαγμα, ein erweichendes Pflaster). Mit Wasserstoff, der in chemischer Beziehung durchaus das Wesen eines Metalls besitzt, können sich nach neueren Untersuchungen sehr viele Metalle vereinigen; jedoch nur Palladium, Kalium und Natrium geben mit ihm Verbindungen (K_4H_2, Na_4H_2), die sich wie Legirungen verhalten. Dass Antimon mit Wasserstoff eine gasförmige Verbindung giebt (SbH_3), darin zeigt es sich als Metalloïd. Die Fähigkeit einzelner Metalle der Platin- und Eisengruppe, Wasserstoff in der Rothglut durchzulassen, beruht wahrscheinlich auch auf einer chemischen Anziehung. Der Wasserstoff wird zuerst auf der einen Seite aufgenommen und dann auf der anderen abgedunstet.

Kohlenstoffverbindungen der Metalle, Metallkarbide, entstehen entweder durch Auflösen von Kohlenstoff in geschmolzenem Metall oder bei Reduktion von Metalloxyden durch Kohle. Neuerdings benutzt man hierzu gewöhnlich die hohen Temperaturen, die im elektrischen Ofen erzielt werden können. Durch Moissan's Untersuchungen und die technische Verwendung von Calciumkarbid und Siliciumkarbid haben die Karbide grosse theoretische und praktische Bedeutung erhalten (vergl. S. 175 u. 185). Geschmolzenes Gold, Wismuth, Blei, Zinn lösen keine Kohle auf, Kupfer und Silber nur in geringer Menge. Die geschmolzenen Platinmetalle nehmen reichlich Kohlenstoff auf; beim Erkalten scheidet er sich in Form von Graphit wieder aus. Viele andere Metalle bilden unter den angegebenen Umständen Karbide, die sehr schön krystallisiren. Die Karbide lassen sich in 2 Klassen eintheilen: 1) solche, die sich bei gewöhnlicher Temperatur mit Wasser zersetzen; hierzu gehören u. A. die von Kalium, Lithium Li_2C_2, Kalcium, Baryum, Strontium ($Me''C_2$), Aluminium C_3Al_4, Mangan CMn, Beryllium; 2) solche, die gegen Wasser beständig sind: Molybdänkarbid CMo_2, Chromkarbid C_2Cr_3 u. a. Aus den durch Wasser zersetzbaren Karbiden bilden sich neben Wasserstoff, Methan, Ace-

tylen auch flüssige und feste Kohlenwasserstoffe — woraus nach Moissan Schlüsse auf die Entstehung der Erdöle zu ziehen sind. Vergl. unter Calcium- und Aluminiumkarbid und S. 294.

Halogenverbindungen. Die Metalle vereinigen sich mit den Halogenen zu Verbindungen, die durch Wasser bei gewöhnlicher Temperatur nicht zersetzt werden und im Allgemeinen sehr beständig sind; dagegen werden die Halogenverbindungen der Metalloïde (mit Ausnahme der des Kohlenstoffs) durch Wasser leicht zerlegt. Diese Verbindungen entstehen auch durch Einwirkung der Halogenwasserstoffsäuren auf die Metalle und deren Oxyde, Hydroxyde und Karbonate, wodurch sie deutlich als Salze dieser Säuren gekennzeichnet sind. Ein drittes, dem ersten im Wesentlichen entsprechendes Verfahren zur Darstellung der Chloride und Bromide beruht auf der gleichzeitigen Einwirkung von Kohle und Chlor oder Brom auf die Oxyde (vgl. Chloraluminium und Chlorsilicium).

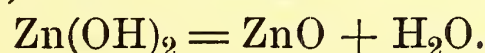
Entsprechend der verschiedenen Werthigkeit der Metalle giebt es folgende Formen der Halogenverbindungen:



$$\overset{I}{KCl} \quad \overset{II}{ZnCl_2}. \quad \overset{III}{JnCl_3} \quad \overset{IV}{SnCl_4} \quad \overset{V}{TaCl_5} \quad \overset{VI}{WCl_6}.$$

Oxyde und Hydroxyde. Die Affinität der Metalle zum Sauerstoff ist sehr verschieden. Einige Metalle oxydiren sich in feuchter Luft und zersetzen das Wasser schon bei gewöhnlicher Temperatur: die sog. Alkali- und Erdalkali-Metalle (der Gruppe des Kaliums und des Calciums). Ihre Oxyde lösen sich leicht in Wasser zu stark basischen Hydroxyden oder Hydraten (KOH, $Ca(OH)_2$), die durch Glühen nicht oder nur schwer zersetzt werden.

Andere Metalle (die sogenannten Schwermetalle) oxydiren sich und zersetzen Wasser nur bei höherer Temperatur; ihre Oxyde sind in Wasser unlöslich und vereinigen sich damit im Allgemeinen nicht zu Hydraten; die Hydrate zerfallen beim Erhitzen leicht in die Oxyde (Anhydride) und Wasser:



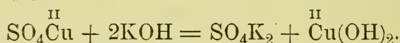
$$Zn(OH)_2 = ZnO + H_2O.$$

Sie sind weniger basischer Natur; ihre löslichen Salze reagiren deshalb sauer. Einige Metalle endlich, wie Gold und Platin (die Edelmetalle), vermögen sich nicht unmittelbar mit Sauerstoff zu vereinigen. Ihre auf anderem Wege erhaltenen Oxyde zersetzen sich beim Erhitzen leicht in Metall und Sauerstoff. Eine

allgemeine Methode zur Darstellung der unlöslichen Oxyde und Hydroxyde der Schwermetalle beruht auf der Fällung der Lösungen ihrer Salze durch alkalische Basen:

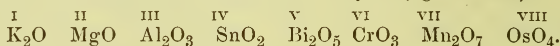


$$HgCl_2 + 2KOH = 2KCl + HgO + H_2O.$$



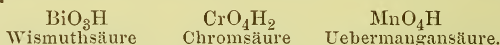
$$SO_4\overset{II}{Cu} + 2KOH = SO_4K_2 + \overset{II}{Cu}(OH)_2.$$

Die verschiedene Werthigkeit der Metalle äussert sich am deutlichsten in ihren salzbildenden Sauerstoffverbindungen. Entsprechend den 8 Gruppen des periodischen Systems der Elemente haben wir folgende acht Grundformen der höchsten salzbildenden Oxyde (vgl. S. 283):



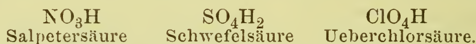
I	II	III	IV	V	VI	VII	VIII
K_2O	MgO	Al_2O_3	SnO_2	Bi_2O_5	CrO_3	Mn_2O_7	OsO_4.

Die Hydroxyde, die den beiden ersten Formen entsprechen, sind starke Basen, d. h. sie geben Salze nur mit Säuren. In den Hydroxyden, die sich von den beiden folgenden Formen ableiten, herrschen zwar noch die basischen Eigenschaften vor, doch zeigen sich daneben solche von Säuren: diese Hydroxyde lösen sich in alkalischen Laugen, indem sie salzartige Verbindungen eingehen, worin ihr Wasserstoff durch Metall ersetzt ist, z. B. $Al(ONa)_3$. Die normalen Hydrate gehen unter Wasserverlust leicht in Metahydrate über: $Al(OH)_3$ in $AlO.OH$, $Sn(OH)_4$ in $SnO(OH)_2$. Von diesen stammen Salze wie z. B. $AlO.ONa$ und $SnO(ONa)_2$ ab. — Die Oxyde der nächsten Grundformen Bi_2O_5, Mn_2O_7 verhalten sich wie Säureanhydride. Die ihnen entsprechenden höchsten Hydroxyde sind zwar nicht bekannt, wohl aber Salze der Anhydrosäuren, die sich von ihnen ableiten (vgl. S. 289):



BiO_3H	CrO_4H_2	MnO_4H
Wismuthsäure	Chromsäure	Uebermangansäure.

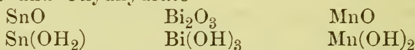
Der Zusammensetzung nach entsprechen dieselben den folgenden Metalloïdsäuren:



NO_3H	SO_4H_2	ClO_4H
Salpetersäure	Schwefelsäure	Ueberchlorsäure.

Von OsO_4 sind salzartige Verbindungen nicht bekannt.

Die Oxyde und Oxydhydrate



SnO	Bi_2O_3	MnO
$Sn(OH_2)$	$Bi(OH)_3$	$Mn(OH)_2$

besitzen basische Natur und gleichen in ihrem Verhalten den entsprechenden Verbindungen der ersten drei Gruppen.

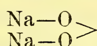
Die Metalle der zwei ersten Gruppen vermögen noch höhere Sauerstoffverbindungen zu geben, die Superoxyde genannt werden, z. B. Na_2O_2, BaO_2. Ihnen entsprechende Salze sind nicht bekannt. Bei der Einwirkung verdünnter Säuren bildet sich daraus Wasserstoffsuperoxyd:



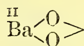
$$BaO_2 + 2HCl = BaCl_2 + H_2O_2.$$

Hiernach ist es sehr wahrscheinlich, dass auch in diesen

Superoxyden, ähnlich wie im Wasserstoffsuperoxyd, die Sauerstoffatome unter einander gebunden sind:

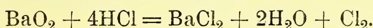


Natriumsuperoxyd



Baryumsuperoxyd.

Bei der Einwirkung starker Sauerstoffsäuren geben die Superoxyde Sauerstoff und Salze der niedrigeren Oxyde; aus heisser Salzsäure entwickeln sie Chlor:

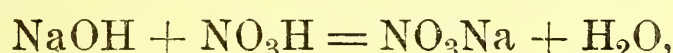


$$BaO_2 + 4HCl = BaCl_2 + 2H_2O + Cl_2.$$

Gewöhnlich nennt man Superoxyde oder Hyperoxyde alle die Oxyde, die mit Salzsäure Chlor entwickeln, wie Bleihyperoxyd — PbO_2 und Manganhyperoxyd — MnO_2. Indessen sind diese Verbindungen nicht wie die wahren Superoxyde gebaut. Das Bleidioxyd PbO_2 entspricht durchaus dem Zinndioxyd SnO_2 und vermag sich mit Basen zu verbinden; wie aus dem Zinndioxyd, so entsteht auch aus ihm ein Tetrachlorid $PbCl_4$, das sich allerdings leicht in Dichlorid $PbCl_2$ und Chlor spaltet. Man muss daher in ihm die beiden Sauerstoffatome als völlig mit dem 4-werthigen Blei verbunden annehmen. Ebenso ist im Manganhyperoxyd das Mangan wahrscheinlich vierwerthig. Die Verschiedenheit dieser Sauerstoffverbindungen von den wahren Hyperoxyden äussert sich auch darin, dass sich aus ihnen nicht wie aus diesen Wasserstoffhyperoxyd bildet. Zu den wahren Superoxyden gehört auch die Ueberschwefelsäure (s. S. 215 u. 227) und die Ueberkohlensäure (s. S. 266).

Endlich vermögen noch einige einwerthige Metalle Oxyde mit 4 Atomen Metall zu bilden, z. B. K_4O, Ag_4O; man nennt diese Verbindungen Quadrantoxyde oder Suboxyde.

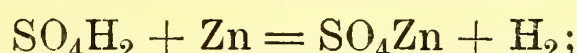
Metallsalze der Sauerstoffsäuren entstehen ganz allgemein aus Base mit Säure unter Austritt von Wasser:



$$NaOH + NO_3H = NO_3Na + H_2O,$$

wogegen Oxyde und Säureanhydride (z. B. CaO und CO_2) bei völligem Ausschlusse von Wasser sich nicht oder nur schwierig mit einander vereinigen.

Auch diese Salze bilden sich, gleich den Halogenverbindungen, durch Auflösen von Metall in Säure:



$$SO_4H_2 + Zn = SO_4Zn + H_2;$$

die meisten der sauerstoffhaltigen Säuren werden hierbei jedoch durch den entstehenden Wasserstoff reduzirt. Bei Schwefelsäure tritt dies ein, wenn sie in konzentrirtem Zustand angewandt wird, so dass z. B. bei Einwirkung von Zink auf konzentrirte Schwefelsäure auch schweflige Säure und Schwefelwasserstoff entstehen ($SO_4H_2 + H_2 = SO_2 + 2H_2O$; $SO_4H_2 + 4H_2 = SH_2 + 4H_2O$); schweflige Säure, Salpetersäure, Chlorsäure u. a. werden auch in verdünnten Lösungen reduzirt (vergl. S. 209, 213, 232). Phosphorsäure erweist

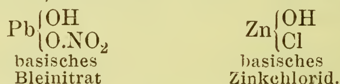
sich, im Gegensatze zu Arsen- und Antimonsäure, gegen naszirenden Wasserstoff sehr beständig (vergl. S. 165 u. 247).

Die Salze der Sauerstoffsäuren betrachten wir ebenso wie die der Halogenwasserstoffsäuren als aus den Säuren bei Ersatz von Wasserstoff durch Metall entstanden; die Säuren selbst können wir hiernach, wie dies bereits H. Davy (1815), P. L. Dulong (1816) und besonders J. Liebig (1838) aus chemischen, etwas später (1839) J. Fr. Daniell aus elektrolytischen Gründen gethan hat, als Wasserstoffsalze auffassen.

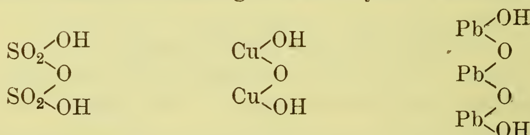
Wie wir gesehen haben, bilden mehrbasische Säuren mehrere Arten von Salzen, je nachdem alle ihre vertretbaren Wasserstoffatome oder nur ein Theil davon durch Metall ersetzt werden (s. S. 197). In ähnlicher Weise leiten sich von einer n-säurigen Base (die n OH-gruppen enthält) n-Reihen von Salzen ab:



Diejenigen Salze, worin nicht alle Hydroxylgruppen der Base durch Säurereste ersetzt sind, nennt man basische Salze:

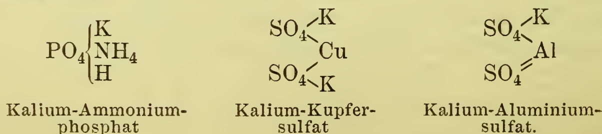


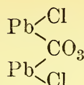
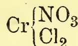
Ausser diesen basischen Salzen giebt es noch solche von einer anderen Form. Wir wissen, dass die mehrbasischen Säuren zu Poly- oder Anhydro-Säuren zusammentreten können; in gleicher Weise können auch mehrsäurige Basen Hydrate bilden:

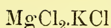
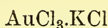
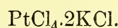


wovon sich bei Ersatz der Hydroxylgruppen durch Säurereste basische Salze ableiten (vgl. Kupfer und Blei).

Wenn die Wasserstoffatome in den mehrbasischen Säuren oder die Hydroxylgruppen in den mehrsäurigen Basen verschiedenartig ersetzt sind, so entstehen die sog. gemischten Salze oder Doppelsalze:



Wie man aber die Fluoride BFl_3KFl und $SiFl_4.2KFl$, von besonderen, atomistisch gebauten Säuren BFl_4H, $SiFl_6H_2$ ableitet (s. S. 194 und 260), so müssen auch manche der sog. Metalldoppelchloride z. B. $PtCl_42KCl$ als atomistisch gebaut betrachtet werden (vergl. S. 319 und unter Platin).

Einwirkung der Metalle auf Salze und Säuren.

Wir haben kennen gelernt, dass Metalle bei Einwirkung auf Säuren unter Entwicklung von Wasserstoff Salze zu bilden vermögen (s. o.). Aehnlich verhalten sich Metalle zu Salzen. Bringt man z. B. in eine Lösung von Kupfersulfat Zink, so löst es sich zu Zinksulfat auf, während metallisches Kupfer ausfällt:

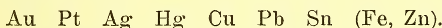


Hierin äussert sich die Gleichartigkeit der Salze mit den Säuren:

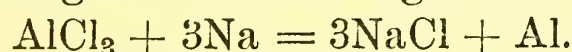


Wasserstoff verhält sich ganz wie ein Metall, wie dies der Auffassung der Säuren als Wasserstoffsalze entspricht (s. o.).

Die Verdrängung eines Metalls durch ein anderes aus seinen Salzen erscheint insofern durch sein elektrisches Verhalten bedingt, als sie im allgemeinen gemäss seiner Stellung in der elektrischen Spannungsreihe erfolgt; das elektropositivere Metall verdrängt das mehr elektronegative. In folgender Reihe scheidet jedes Metall die ihm vorhergehenden aus:



Durch Eisen oder Zink werden fast alle Schwermetalle aus ihren Salzlösungen abgeschieden. Die am stärksten elektropositiven Kalium und Natrium vermögen alle anderen Metalle aus ihren Salzen zu verdrängen. Dies zeigt sich am deutlichsten bei ihrer Einwirkung auf geschmolzene Haloidsalze — eine Reaktion, die vielfach zur Gewinnung von Metallen gedient hat:



Wasserstoff steht seinem elektrischen Verhalten nach in der Nähe von Zink; er müsste somit gleich diesem alle negativeren Metalle verdrängen. Wenn dies nicht geschieht, so ist die Ursache in der Flüchtigkeit des Wasserstoffs zu suchen; in der That wissen wir, dass Wasserstoff unter starkem Drucke Gold, Silber und andere Metalle aus ihren Salzlösungen auszuscheiden vermag.

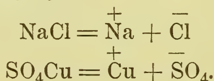
Neben dem elektrischen Verhalten beeinflusst auch noch die Natur der Lösung die Fällbarkeit eines Metalls durch ein anderes. So wird aus einer Lösung von Zinnchlorid $SnCl_4$ Zinn durch Blei abgeschieden, während aus einer Lösung von Bleioxyd in Kali- oder Natronlauge Blei durch Zinn ausgeschieden wird. Dies erinnert daran, dass Jod aus Jodwasserstoff und den meisten Metallverbindungen durch Chlor verdrängt wird, dass aber umgekehrt Jod das Chlor aus dessen Sauerstoffverbindungen frei macht (vergl. S. 328).

Nach Mylius und Fromm [Berl. Ber. 27 (1894), I, 630] entstehen bei Einwirkung positiver Metalle auf verdünnte Lösungen von Salzen negativer Metalle Legirungen, da die Metalle die Fähigkeit besitzen, im Momente der Abscheidung schon bei gewöhnlicher Temperatur sich miteinander zu vereinigen. Diese Legirungen sind gewöhnlich porös, entweder schwarz und anscheinend amorph, oder krystallisirt. Von krystallisirten Verbindungen wurden derart erhalten Kupfercadmium Cu_2Cd, Goldcadmium $AuCd_3$, Kupferzinn Cu_3Sn und Platinblei. Aus verdünnten Silbersalzlösungen wird durch Zink eine Silberzinklegirung abgeschieden, die durch konz. Silberlösung in weisses krystallisirtes Silber verwandelt wird, ebenso durch stärkere Säuren: $Ag_nZn + 2AgNO_3 = Ag_{(n+2)} + Zn(NO_3)_2$. In ähnlicher Weise werden die anderen Legirungen durch Säuren zersetzt, indem das negative Metall blosgelegt wird.

Elektrolyse der Salze.

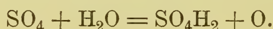
In Bezug auf ihr Verhalten beim Durchgange des elektrischen Stromes kann man die Leiter in zwei Klassen eintheilen. Die Leiter erster Klasse werden beim Durchgange des Stromes nicht zersetzt; zu ihnen gehören die Metalle, Superoxyde und Kohle. Die Leiter der zweiten Klasse leiten den Strom unter gleichzeitiger Zersetzung: „Elektrolyse" — es sind die Salze, Säuren und Basen, geschmolzen oder in wässriger Lösung. Sie werden auch als Elektrolyte bezeichnet (vergl. S. 96 u. 4). Bei weitaus den meisten Leitern erster Klasse nimmt die Leitfähigkeit mit wachsender Temperatur ab, bei denen der zweiten Klasse zu (s. S. 41).

Wenn der elektrische Strom durch ein geschmolzenes oder in Wasser gelöstes Salz geleitet wird, so zerfällt es derart, dass sich am negativen Pole das elektropositive Metall, am positiven der elektronegative andere Bestandtheil des Salzes (ein Säurerest oder ein Halogen) abscheidet:



$$NaCl = \overset{+}{Na} + \overset{-}{Cl}$$
$$SO_4Cu = \overset{+}{Cu} + \overset{-}{SO_4}.$$

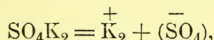
Säurereste wie SO_4 können jedoch nicht frei bestehen; sie zerfallen in Sauerstoff und Anhydrid, das seinerseits mit Wasser sofort Säure bildet (Daniell):



$$SO_4 + H_2O = SO_4H_2 + O.$$

Demnach werden bei der Elektrolyse solcher Salze Metall und Sauerstoff ausgeschieden, jenes am negativen, dieser, neben freier Säure, am positiven Pole (über Benennungen vgl. S. 96 Anm.).

In ähnlicher Weise werden alle neutralen Salze zersetzt. Wenn aber das im Salz enthaltene Metall im freien Zustand auf Wasser einwirkt, wird offenbar auch am negativen Pol eine zweite Reaktion stattfinden. So verläuft die elektrolytische Zersetzung des Kaliumsulfats thatsächlich nach folgender Gleichung:



$$SO_4K_2 = \overset{+}{K_2} + (\overset{-}{SO_4}),$$

das ausgeschiedene Kalium zersetzt dann Wasser unter Bildung von Kaliumhydroxyd und Entwicklung von Wasserstoff ($2K + 2H_2O = 2KOH + H_2$). Demnach treten als Erzeugniss der Elektrolyse am negativen Pole, der Kathode, Wasserstoff und Kaliumhydroxyd — am positiven Pol, an der Anode, Sauerstoff und Schwefelsäure auf. Hat man die elektrolysirte Flüssigkeit mit Veilchensyrup gefärbt, so wird sie am positiven Pole durch die Säure roth, am negativen Pole durch die Base grün gefärbt. Dass in der That die elektrolytische Zersetzung des Kaliumsulfates und ähnlicher Salze in der angegebenen Weise vor sich geht, lässt sich durch den Versuch nachweisen, wenn man als negative Elektrode Quecksilber anwendet; alsdann bildet das ausgeschiedene Kalium mit Quecksilber ein Amalgam, das auf Wasser nur allmählich einwirkt.

Auch die Basen und die Säuren werden in dieser Weise durch den Strom zerlegt. So zerfällt, wie H. Davy 1807 zeigte, geschmolzenes Aetzkali KOH in K und OH; Kalium scheidet sich am negativen Pole metallisch aus, wirkt aber allmählich unter Wasserstoffentwicklung auf das geschmolzene Aetzkali ein; am positiven Pole treten Wasser und Sauerstoff auf, die aus OH-Jonen entstanden sind: $2OH = H_2O + O$.

Die Säuren verhalten sich bei der Elektrolyse wie Wasserstoffsalze (s. o.). Salzsäure zerfällt in Wasserstoff und Chlor, Schwefelsäure — je nach ihrer Stärke — in die Jonen 2H und SO_4 oder H und SO_4H. Das Anion SO_4 setzt sich mit Wasser in Schwefelsäure und Sauerstoff um (s. o.), ebenso das Anion SO_4H: $2SO_4H + H_2O = 2SO_4H_2 + O$; doch entsteht daraus unter Umständen auch in erheblicher Menge Ueberschwefelsäure: $2SO_4H = S_2O_8H_2$ [vgl. S. 215 und Richarz, Berl. Ber. **21** (1888) 1673]. In der zuletzt angedeuteten Richtung kann auch die Elektrolyse saurer schwefelsaurer und saurer kohlensaurer Salze verlaufen; sie zerfallen in Kationen H und Anionen SO_4Me bez. CO_3Me, woraus sich überschwefelsaures

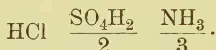
bez. überkohlensaures Salz bildet: $S_2O_8Me_2$ und $C_2O_6Me_2$; vergl. S. 213 und 266).

In den dreissiger Jahren dieses Jahrhunderts stellte Michael Faraday fest, dass bei der Zerlegung einer Verbindung durch den elektrischen Strom die zerlegte Menge proportional der durchgegangenen Elektrizitätsmenge ist. Er entdeckte zugleich das folgende, nach ihm benannte Gesetz:

Wenn der elektrische Strom durch hintereinander geschaltete zersetzbare Leiter verschiedener Art geht, so stehen die gleichzeitig ausgeschiedenen Mengen der verschiedenen Stoffe im Verhältniss ihrer chemischen Aequivalente.

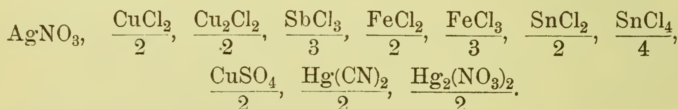
Um dies zu erläutern, zersetzen wir Salzsäure, verdünnte Schwefelsäure und wässriges Ammoniak*) in drei hintereinander geschalteten Hofmann'schen Apparaten (s. S. 78, 105) durch den elektrischen Strom. An den negativen Polen werden in allen drei Apparaten gleich grosse Volume Wasserstoff ausgeschieden; am positiven Pol entwickelt sich bei der Salzsäure ebensoviel Chlor, bei der Schwefelsäure halb so viel Sauerstoff, bei Ammoniak das $^1/_3$ so grosse Volum Stickstoff — nachdem die Lösungen sich mit den betr. Gasen gesättigt haben.

Die zerlegten Mengen stehen daher in folgender Beziehung zu einander:



$$HCl \quad \frac{SO_4H_2}{2} \quad \frac{NH_3}{3}.$$

Ebenso wird aus Metallchloriden durch denselben Strom gleichzeitig gleich viel Chlor ausgeschieden, während die Mengen der gefällten Metalle ihrem Wirkungswerthe, ihrem Aequivalentgewicht entsprechen. Die elektrolytisch zerlegten Mengen von Silbernitrat, Kupferchlorür u. s. w. stehen daher in folgenden Verhältnissen:



$$AgNO_3, \quad \frac{CuCl_2}{2}, \quad \frac{Cu_2Cl_2}{2}, \quad \frac{SbCl_3}{3}, \quad \frac{FeCl_2}{2}, \quad \frac{FeCl_3}{3}, \quad \frac{SnCl_2}{2}, \quad \frac{SnCl_4}{4},$$
$$\frac{CuSO_4}{2}, \quad \frac{Hg(CN)_2}{2}, \quad \frac{Hg_2(NO_3)_2}{2}.$$

Auf 35,45 Theile Chlor werden aus Kupferchlorid $CuCl_2$ 31,8, aus Kupferchlorür Cu_2Cl_2 63,6 Theile Kupfer, aus Quecksilbercyanid

*) Am besten Salzsäure von 219 g HCl im Liter; man erhält sie durch Vermischen von 200 g rauchender Salzsäure vom spez. Gew. 1,185 mit 128 g Wasser. Zur Elektrolyse von Ammoniak mischt man 1 Vol.-Thl. konz. Ammoniaklösung mit 12,5 Vol.-Thl. gesättigter Kochsalzlösung.

$Hg(CN)_2$ 100,15 aus Merkuronitrat 200,3 Theile Quecksilber ausgeschieden u. s. w.

Diese Verhältnisse können dadurch verwischt werden, dass am negativen Pole Reduktion, am positiven Oxydation des Elektrolyten durch die Erzeugnisse der Zersetzung stattfindet. So entsteht bei der Elektrolyse von Kupferchlorürlösung an der Anode an Stelle von Chlor Kupferchlorid: $CuCl + Cl = CuCl_2$; bei der Elektrolyse von Kupferchlorid dagegen kann sich an der Kathode Kupferchlorür bilden: $CuCl_2 + Cu = 2CuCl$. Eine Trübung der vom Gesetze verlangten Verhältnisse entsteht auch, wenn das Salz hydrolytisch gespalten, d. h. durch Wirkung des Wassers theilweise in Oxydhydrat oder basisches Salz und freie Säure verwandelt wird — z. B. $FeCl_3 + 3H_2O = Fe(OH)_3 + 3HCl$; die freie Säure ist dann ihrerseits an der elektrolytischen Zersetzung betheiligt. Ebenso ändern sich die Verhältnisse, wenn die Elektroden von den daran sich entwickelnden Stoffen angegriffen werden (vergl. S. 78). Besteht z. B. bei der Elektrolyse von Kupfersulfat die positive Elektrode aus Kupfer, so entwickelt sich an ihr nicht Sauerstoff ($SO_4 = SO_3 + O$), sondern es geht von ihr soviel Kupfer in Lösung, wie sich an der Kathode abscheidet: $Cu + SO_4 = CuSO_4$; der Kupfergehalt der Lösung bleibt demnach ungeändert.

Hiernach lässt sich nach H. Helmholtz dem Faraday'schen Gesetze folgende Fassung geben:

Dieselbe Strommenge macht in verschiedenen Elektrolyten gleich viele Valenzen frei oder verknüpft sie auf neue Weise.

Weil für die meisten elektrischen und magnetischen Grössen eine Aufbewahrung von Grundmaassen unmöglich ist, führten Gauss und Weber sie auf Länge (cm), Masse (g) und Zeit (sec) zurück. In dieser Weise abgeleitete Einheiten nennt man absolute Maasse. Die Elektrizitätsmenge Eins in diesem Maasse scheidet nach Kohlrausch 0,01118 g Silber aus. Den zehnten Theil davon, also eine Elektrizitätsmenge, die 0,001118 g = 1,118 mg Silber ausscheidet, hat man zur „praktischen Einheit" gewählt und als „Coulomb" (Coul.) bezeichnet. 300 mg Silber, die an der Kathode abgeschieden werden, zeigen demnach an, dass $\frac{300}{1,118} = 268$ Coul. durch die Lösung gegangen sind. Geschah dies während der Zeitdauer von 10 Minuten, so sind in der Sekunde $\frac{268}{600} = 0,447$ Coul. durch die Lösung geflossen. Man sagt dann, die angewendete Stromstärke sei 0,447 Ampère (Amp.). Die Stromstärke (Amp.) bezeichnet also die Anzahl Coulomb, die in der Sekunde durch den ganzen Querschnitt der Strombahn gehen. Der Strom von 1 Ampère scheidet aus oder zersetzt:

	mg Silber	mg Kupfer	mg Wasser	ccm Knallgas von 0° u. 760 mm	ccm Wasserstoff von 0° u. 760 mm
in 1 Sek.	1,118	0,3284	0,0933	0,1740	0,1160
in 1 Min.	67,08	19,70	5,60	10,44	6,960
in 1 Stde.	4025	1182	335,9	626	417,00

Die durch 1 Ampère in der Zeiteinheit ausgeschiedenen oder in andere Verbindungen übergeführten Mengen bezeichnet man als die elektrochemischen Aequivalente. Aus den für Silber oder Kupfer gege-

benen Zahlen lassen sich die für andere Elemente oder für Atomgruppen nach dem Faraday'schen Gesetze leicht berechnen; ganz im Allgemeinen scheidet der Strom von 1 Ampère in 1 Sek. 0,01036, in 1 Min. 0,6215, in 1 Stde. 37,29 mg-Aequivalente irgend welches Stoffes aus $\left(\text{da } \frac{1{,}118}{107{,}93} = \frac{0{,}3284}{31{,}8} = 0{,}01036;\ Ag = 107{,}93;\ \frac{Cu}{2} = 31{,}8\right)$; demnach von Chlor in der Sekunde: 35,45 . 0,01036 = 0,3673 mg, u. s. w. Hier sei noch daran erinnert, dass die praktische Einheit des Widerstandes, das Ohm, ein Quecksilberfaden von 106,3 cm Länge und 1 qmm Querschnitt ist, und die praktische Einheit der elektromotorischen Kraft, das Volt, diejenige Kraft, wodurch in einem Schliessungskreise von 1 Ohm Widerstand ein Strom von 1 Ampère erzeugt wird.

Nach Faraday's Gesetze wird durch gleichgrosse Elektrizitätsmengen, die durch verschiedene Elektrolyten fliessen, an jedem Pole dieselbe Anzahl von Valenzwerthen entweder frei gemacht oder in neue Verbindungen übergeführt. Die Zersetzung von wässrigem Chlorwasserstoff vollzieht sich demnach unter Aufwendung derselben Elektrizitätsmenge, wie die der aequivalenten Mengen von Bromwasserstoff, Jodwasserstoff u. s. w. Andrerseits wissen wir aber, dass zur Spaltung äquivalenter Mengen dieser Verbindungen sehr verschieden grosse Mengen von Wärme nöthig sind. Demzufolge könnten wir erwarten, dass auch deren elektrolytische Zerlegung einen wechselnden Aufwand an Elektrizität verlangen würde; am leichtesten sollten sich die sog. endothermischen Verbindungen, am schwersten solche mit sehr grosser Bildungs- bez. Zersetzungswärme spalten lassen. Auch sollte, so lange die im Leiter wirksame elektrische Kraft der Affinität an Stärke nicht gleichkommt, gar keine Zersetzung stattfinden, dagegen sollten, wenn die Kraft bis zu dieser Stärke angewachsen ist, sehr viele Moleküle mit einem Male zersetzt werden. Dies widerspricht aber der Erfahrung vollkommen. Schon die geringste Kraft bewirkt einen durch abwechselnde Zersetzungen und Wiederverbindungen geleiteten Strom, was sich nach R. Clausius folgendermaassen erklärt [Poggendorff's Annal. (1857) **101**, 338; die mechanische Wärmetheorie (1879) Bd. II, 164]. Der Strom verursacht nicht die Zersetzung des Elektrolyten in seine Bestandtheile. In Folge der Wärmebewegungen seiner Moleküle befindet sich der Elektrolyt schon im Zustande theilweiser Dissoziation; durch den Strom werden die bereits freien Jonten nur räumlich von einander getrennt. Eine ähnliche Anschauung hatte früher Williamson in einer ungemein wichtigen Abhandlung über die Theorie der Aetherbildung ausgesprochen. [Ann. Chem. Pharm. (1851) 77, 37.] Nach ihm tauschen in einem Gefüge von Molekülen diese die Atome und Atomgruppen, woraus sie bestehen, fortdauernd gegenseitig aus. In Salzsäure z. B. besteht ein Molekül Chlorwasserstoff nicht stetig aus demselben Atom Wasserstoff und demselben Atom Chlor; vielmehr werden beide fortwährend gegen entsprechende Atome aus anderen Molekülen ausgewechselt. Diese Anschauungen sind neuerdings durch S. Arrhenius zur Theorie der elektrolytischen Dissoziation erweitert und ausgebaut worden, worauf wir S. 315 näher eingehen werden.

Die Lösungen.

Die meisten Flüssigkeiten besitzen die Fähigkeit, Gase, andere Flüssigkeiten, feste Körper derart in sich aufzunehmen, dass eine neue, physikalisch und chemisch homogene Flüssigkeit, eine Lösung entsteht (s. S. 298). Hierbei findet irgend welche tiefer greifende chemische Umsetzung zwischen dem Gelösten und dem Lösungsmittel nicht statt; andernfalls kann man den Vorgang nicht als eine Lösung in unserem Sinne bezeichnen. Wenn z. B. Kohlensäure in Kalilauge geleitet und davon verschluckt wird, entsteht nicht eine Lösung von Kohlensäure, sondern eine solche von kohlensaurem Kalium. Wir können auch in diesem Sinne nicht sagen, ein Metall löse sich in einer Säure, denn das Metall wird unter Wasserstoffentwicklung zuerst in ein Salz verwandelt und dies geht in Lösung. — Die Gase besitzen die Fähigkeit, sich untereinander unbeschränkt zu mischen; dagegen ist das Lösungsvermögen von Flüssigkeiten für Gase, andere Flüssigkeiten oder feste Stoffe meistens beschränkt und ausserdem von Druck und Temperatur abhängig. Da für uns hier nur wässerige Lösungen besonders wichtig sind, so sollen auch nur sie berücksichtigt werden.

Die Absorption von Gasen (Henry 1803) oder Gasgemischen (Dalton 1807) erfolgt, wie schon Seite 263 erwähnt ist, proportional dem Drucke, worunter das Gas steht. Durch Erhöhung der Temperatur oder Erniedrigung des Druckes, durch Einleiten eines anderen Gases in die Lösung kann aus ihr das gelöste Gas ausgetrieben werden; so z. B. die Kohlensäure, indem man Luft durch die Lösung leitet, die Lösung mit Luft schüttelt. Einige Gaslösungen zeichnen sich dadurch aus, dass sie unter einem bestimmten Druck ohne Aenderung ihrer Zusammensetzung bei einer bestimmten Temperatur destilliren; vergl. bei Salzsäure, Seite 55, Bromwasserstoffsäure, Seite 58.

Viele Metallsalze scheiden sich aus ihrer wässrigen Lösung in Verbindung mit Wasser ab — Krystallwasser. Dies lässt sich sehr oft an der Veränderung der Farbe erkennen. Das wasserfreie schwefelsaure Kupfer $CuSO_4$ ist weiss, seine wässerige Lösung blau; beim Verdunsten krystallisirt aus ihr blaues, wasserhaltiges $SO_4Cu + 5H_2O$, dass an der Luft schon bei gewöhnlicher Temperatur dieses Wasser zum Theil verliert: es verwittert; oberhalb 200^0 verwandelt es sich in das wasserfreie Salz. Wir können daraus schliessen, dass auch in der Lösung ein solches Hydrat enthalten sei. In einigen Fällen verbindet sich das Metallsalz, je nach den physikalischen Bedingungen, worunter die Lösung oder

die Krystallisation erfolgt, mit wechselnden Mengen von Wasser; auch dies ist manchmal an der Farbe erkennbar. Die Verbindungen des Kobaltchlorürs $CoCl_2$ mit 1 und 2 Mol. Krystallwasser sehen ebenso wie die Lösungen, woraus sie krystallisiren, blau aus; dagegen wird die rothe Verbindung mit 6 Mol. Wasser, $CoCl_2 + 6H_2O$ auch aus rothen Lösungen erhalten. — Im Allgemeinen nimmt die Löslichkeit der Salze mit wachsender Temperatur zu und ist für jede Temperatur ganz bestimmt (gesättigte Lösung). So löst sich 1 Th. Kaliumnitrat bei 15^0 in 4 Th. Wasser, bei Siedehitze dagegen schon in 0,3—0,4 Th. Beim Abkühlen einer solchen heiss gesättigten Lösung krystallisirt daher Salz aus. Eine bemerkenswerthe Ausnahme hiervon macht das Chlornatrium, das sich in heissem Wasser nur unbedeutend mehr wie in kaltem löst: 100 Th. Wasser nehmen davon bei gewöhnlicher Temperatur 36, in der Siedehitze 39 Th. auf. Bei anderen Salzen nimmt die Löslichkeit bis zu einer bestimmten Temperatur zu und dann wieder ab. So beim Natriumsulfat Na_2SO_4; 100 Th. Wasser lösen davon bei 0^0 5 Th., bei 34^0 am meisten, nämlich 55 Th., bei 60^0 nur noch 45, bei 100^0 ungefähr 42 Th. (vergl. bei Glaubersalz). — Gewöhnlich löst sich ein Salz unter Wärmeaufnahme, also unter Abkühlung in Wasser auf. Wenn das Salz jedoch, wie wasserfreies Kupfersulfat oder Chlorcalcium $CaCl_2$, noch Wasser zu binden, d. h. ein Hydrat zu bilden vermag, dann entwickelt sich bei der Auflösung Wärme, weil die Wärmemenge, die bei der Hydratbildung frei wird, die zum Lösen verbrauchte überwiegt. Demgemäss löst sich das krystallwasserhaltige Chlorcalcium, $CaCl_2 + 6H_2O$, unter starker Abkühlung in Wasser auf.

Theorie der verdünnten Lösungen.

Den Lösungsvorgang betrachten manche Chemiker als einen chemischen, der durch eine chemische Anziehung zwischen Lösungsmittel und Gelöstem hervorgerufen wird und zu sehr lockeren, sog. unbestimmten chemischen Verbindungen führt (Berthollet, Mendelejeff, Berthelot); Andere führen ihn auf rein physikalische Ursachen zurück, wie Dossios, der ihn als eine Art von Diffusion betrachtet, die sich in jeder Hinsicht mit der Verdampfung vergleichen lässt. Keine der beiden Ansichten ist jedoch im Stande, für sich allein eine genügende Erklärung des Lösungsvorganges zu geben [vergl. Zeitschrift f. anorg. Chem. **6** (1894) 392].

Während wir somit über die Kräfte, wodurch Lösung bewirkt wird, noch im Unsicheren sind, hat sich seit 1885 durch bahnbrechende Arbeiten von J. H. van't Hoff herausgestellt, dass der Zustand eines Stoffes in verdünnter Lösung dem Gaszustand ähnlich ist. Die Seite 134 entwickelte Gleichung

$$pv = RT$$

durch welche die Gasgesetze von Boyle und Gay-Lussac und die sog. Avogadro'sche Regel zusammengefasst werden, hat, wie van't Hoff zeigte, auch für verdünnte Lösungen Gültigkeit, sofern nur an Stelle des Gasdruckes der „osmotische Druck" gesetzt wird [Zeitschrft. f. phys. Chem. **1** (1887) 487; **3** (1889) 198; Berl. Ber. 27 (1894) 6].

Als osmotischer Druck wird derjenige bezeichnet, der an einer Grenzfläche bez. Scheidewand entsteht, die eine Lösung von dem Lösungsmittel trennt und die zwar für das Lösungsmittel, nicht aber für den gelösten Stoff durchlässig ist — vergl. S. 273. Vorgänge, die durch osmotischen Druck hervorgerufen werden, spielen im lebenden Organismus, besonders in dem der Pflanze, eine auffällige Rolle; daher sind denn auch die Gesetze, wonach dieser Druck wirkt, zuerst von Botanikern, 1877 von W. Pfeffer, 1884 von H. de Vries genauer untersucht worden.

Von der Wirkung des osmotischen Druckes kann man sich leicht in folgender Weise überzeugen. Ein etwa 100 ccm fassender Standzylinder wird mit syrupdicker Zuckerlösung gefüllt und dann mit einer thierischen Membran luftdicht überbunden. Wenn er nun aufrecht in ein mit Wasser gefülltes Gefäss gesenkt wird, so wölbt sich allmählich die Membran empor, weil Wasser durch sie hindurch zur Zuckerlösung dringt. Der Versuch kann auch in folgender Weise angestellt werden. Ein zweiseitig offener Zylinder wird an einem Ende durch eine Membran verschlossen, dann mit konz. Zuckerlösung gefüllt und nun am anderen Ende mit einem Stopfen versehen, der eine enge Steigröhre trägt. Senkt man den Zylinder bis zum Stopfen in Wasser, so dringt dieses durch die Membran und infolge dessen steigt die Flüssigkeit in der Röhre nach und nach bis zu einer bestimmten Höhe, die ein, wenn auch wenig genaues Maass für die Grösse des osmotischen Druckes bildet.

Nach den Messungen von Pfeffer und de Vries bestehen für den osmotischen Druck folgende Beziehungen:

1) *Der osmotische Druck ist proportional der Konzentration, oder umgekehrt proportional dem Volum, worin eine bestimmte Menge von gelöstem Stoff enthalten ist.*

2) *Der osmotische Druck nimmt bei konstantem Volum proportional der absoluten Temperatur zu.*

3) *Mengen gelöster Stoffe, die im Verhältnisse der Molekulargewichte stehen, üben, zu gleichem Volum gelöst, bei gleicher Temperatur gleichen osmotischen Druck aus.*

Es ist das Verdienst van't Hoff's, erkannt zu haben, dass diese drei Gesetze des osmotischen Druckes den Gasgesetzen entsprechen; in dem ersten haben wir das Seitenstück zum Boyle'schen Gesetze vor uns, im zweiten das von Gay-Lussac und Dalton; das dritte endlich entspricht der sog. Avogadro'schen Regel.

Wir wollen diese Verhältnisse an einer Lösung erörtern, die auf 100 Gew.-Theile Wasser 1 Gew.-Thl. Rohrzucker enthält. Dem spezifischen Gewicht einer solchen Lösung zufolge befindet sich darin 1 g Zucker in 100,6 ccm. Nach den Bestimmungen von Pfeffer übt diese Lösung bei 0^0 einen osmotischen Druck aus, der einer Quecksilbersäule von 49,3 cm Höhe das Gleichgewicht hält. Wenn wir nun prüfen wollen, ob diese Verhältnisse sich durch die Gleichung $p \cdot v = 84800\ T$ ausdrücken lassen, so müssen wir die Seite 134 angegebenen Einheiten wählen, also den Druck in Grammen auf den Quadratzentimeter, das Volumen in Kubik-

zentimetern für das Gramm-Molekül, die Temperatur in absoluter Zählung in Rechnung setzen*). Für p erhalten wir in unserem Falle den Werth 49,3 . 13,6 = 670,48 (s. Seite 107); für T den Werth 273. Rohrzucker $C_{12}H_{22}O_{11}$ besitzt das Molekulargewicht 342,18; das Gramm-Molekül ist demnach bei der in Frage stehenden Lösung in 342,18 . 100,6 = rund 34400 ccm enthalten (v). Demnach ist 670,48 . 34400 = R . 273, und hieraus ergiebt sich R = 84500, ein Werth, der mit dem der Gaskonstante innerhalb der Fehlergrenzen übereinstimmt.

Gelöste Stoffe üben demnach in der Lösung denselben Druck als osmotischen aus, den sie bei gleicher Temperatur und gleichem Volum im Gaszustand ausüben würden. Ihre Moleküle sind, wie bei Gasen, so weit von einander entfernt, dass nur die von deren Zahl abhängigen Eigenschaften sich geltend machen, die von Zusammensetzung und chemischem Bau abhängigen dagegen vielfach verschwinden. Eigenschaften dieser Art, die für chemisch vergleichbare Mengen der verschiedensten Stoffe — für Moleküle, für Atome solcher Gase, die Ausnahmen von der Avogadro'schen Regel bilden (s. S. 80), für Jonen, wie wir sogleich sehen werden — gleiche Werthe annehmen können, nennt man nach Ostwald's Vorgange kolligative Eigenschaften (colligare, verknüpfen). Die Mengen zweier Stoffe, die in verdünnter Lösung oder im Gaszustande kolligative Eigenschaften von gleichem Werthe äussern, werden demnach, wenn wir von den angedeuteten Ausnahmen absehen, im Verhältnisse der Molekulargewichte stehen. Hieraus ergiebt sich das Folgende: Wenn wir in einem bestimmten Volumen eines Lösungsmittels einmal n-Gramm-Moleküle eines Körpers A, dann n-Gramm-Moleküle eines Körpers B auflösen, so werden in beiden Fällen gewisse Eigenschaften des ursprünglichen Lösungsmittels in gleicher Weise geändert. Der Gefrierpunkt fällt, der Siedepunkt steigt in beiden Fällen ganz gleichmässig; die Tension beider Lösungen ist dieselbe; sie besitzen gleichen osmotischen Druck, d. h. sie sind isotonisch (ἴσος, gleich; τόνος, Spannung). Hierdurch ist es möglich, indem man Lösungen eines Stoffes von unbekanntem Molekulargewicht mit denen eines solchen von bekanntem Molekulargewicht vergleicht, das unbekannte Molekulargewicht zu bestimmen: 1) durch Isotonie (Pfeffer, de Vries), 2) durch Tensionsabnahme (Raoult), 3) durch die Erhöhung des Siedepunktes (Beckmann-Arrhenius), 4) durch die Erniedrigung des Gefrierpunktes (van't Hoff-Raoult-Eykmann). Im organischen Theile dieses Lehrbuchs werden diese Methoden eingehend besprochen. Um zu zeigen, wie diese Eigenschaften sich proportional der Konzentration ändern, sei hier nur noch das folgende angeführt. Eine Lösung von 1 Thl. Kochsalz in 100 Thl. Wasser gefriert erst bei $-0,6^0$, eine solche von 2 : 100 bei $-1,2^0$, von 4 : 100 bei $2,4^0$, von 14 : 100 bei $-8,4^0$, d. i. $-0,6 \times 14^0$. Unterhalb der zuletzt genannten Temperatur gilt die Porportionalität nicht mehr für wasserfreies Chlornatrium, sondern für das Hydrat $NaCl + 2H_2O$.

*) Zählt man den Druck nach Atmosphären, das Volum nach Litern, so nimmt R natürlich einen anderen Werth an. Da das Molvolum (s. S. 104) bei 1 Atm. und 0^0 22,4 Liter beträgt, so wird (weil p = 1, v = 22,4, T = 273) R = 0,082; demnach allgemein: p . v = 0,082 T (Lit. Atm.). In der vorigen Auflage dieses Buches waren Kilogramm-Moleküle, beim Volum Kubikmeter, beim Druck Kilogramm auf Quadratmeter als Einheiten gewählt; alsdann ergiebt sich pv = 848 T.

Bei anderen Salzen spielen die Hydrate schon bei höherer Temperatur diese Rolle; so bei $NaJ + 4H_2O$, $MgSO_4 + 7H_2O$ u. s. w. [Rüdorff u. de Coppet].

Theorie der elektrolytischen Dissoziation. Die soeben besprochenen Gesetze gelten nur für sehr verdünnte Lösungen, ebenso wie die Gasgesetze mit grösster Annäherung nur dem Verhalten solcher Gase entsprechen, die weit vom Dampfzustand entfernt sind (s. S. 134). Aber auch sehr verdünnte Lösungen zeigen Abweichungen von der van't Hoff'schen Theorie, sobald das Lösungsmittel Wasser und der gelöste Stoff ein Elektrolyt, ein Leiter zweiter Klasse ist (s. S. 306). Elektrolyte sind die Salze, Säuren und Basen in wässriger Lösung; zu den Nichtelektrolyten gehören die organischen Verbindungen mit Ausnahme der ausgesprochenen Säuren, Basen und Salze; ferner Lösungen aller Stoffe in Benzol, Schwefelkohlenstoff, Aether, Chloroform und dergl. Lösungen in Alkohol bilden einen Uebergang zu den Elektrolyten.

Wir wollen diese wichtigen Verhältnisse an einem Beispiele erläutern. Während wässrige Lösungen von Aether, Glycerin, Zucker, Harnstoff und ähnlichen nichtleitenden organischen Verbindungen, die im Liter das Molekulargewicht des betr. Stoffes in Grammen enthalten, bei $-1{,}8^0$ gefrieren, sinkt der Gefrierpunkt der entsprechenden Lösungen von Jodkalium, Chlornatrium, salpetersaurem Silber auf $-3{,}6^0$, also um das Doppelte; der einer solchen Lösung von Natriumsulfat auf $-5{,}4^0$, also um das Dreifache. Entsprechende Abweichungen von der van't Hoff'schen Theorie zeigen die Werthe anderer kolligativer Eigenschaften dieser Lösungen: die Erhöhung des Siedepunkts, die Abnahme der Dampftension, der osmotische Druck beträgt bei ihnen gleichfalls das doppelte oder dreifache, von dem durch die Theorie verlangten Werthe. Die verdünnten Lösungen von Elektrolyten verhalten sich demnach, als enthielten sie mehr Moleküle gelösten Stoffes wie die entsprechenden von Nichtelektrolyten.

Eine Deutung dieses abweichenden Verhaltens giebt die von Svante Arrhenius aufgestellte Theorie der elektrischen Dissoziation [Zeitschrft. f. phys. Chem. I (1887) 631; vergl. auch Planck, ebenda 576]. Nach dieser Theorie bestehen die Elektrolyte — die man nach Hittorf als salzähnliche Stoffe bezeichnen kann, insofern die Säuren Salze von Wasserstoff, die Basen solche von Hydroxyl sind — nicht als solche in wässriger Lösung, vielmehr sind sie ganz oder zum Theil in ihre Jonen zerfallen (s. S. 310) — also $NaCl$ in $\overset{+}{Na}$ und $\overset{-}{Cl}$, NO_3Ag in $\overset{-}{NO_3}$ und $\overset{+}{Ag}$, SO_4Na_2 in $\overset{-}{SO_4}$ und $2\overset{+}{Na}$, KOH in $\overset{+}{K}$ und $\overset{-}{OH}$. Die Anionen sind mit negativen, die Kationen mit positiven Elektrizitätsmengen beladen, die, dem Faraday'schen Gesetze gemäss, für aequivalente Mengen verschiedener Jonen gleich gross sind; das Jon SO_4 z. B. enthält die doppelte Elektrizitätsmenge wie das Jon Cl.

Die Jonen spielen als vergleichsweise selbstständige Massentheilchen die Rolle von Molekülen und beeinflussen dementsprechend die Werthe der kolligativen Eigenschaften. Hierdurch werden die oben erwähnten Ausnahmen von der Theorie der Lösungen erklärt; das in die Jonen $\overset{+}{Na}$ und $\overset{-}{Cl}$ zerfallene Molekül $NaCl$ wirkt wie zwei Moleküle, das in $\overset{-}{SO_4}$ und $2\overset{+}{Na}$ zerfallene SO_4Na_2 wie drei Moleküle eines Nichtelektrolyten.

Die Bestimmung der Schmelzpunkterniedrigung u. s. w. kann demnach auch zur Bestimmung des Dissoziationsgrades dienen; das wichtigste Mittel dazu ist aber dadurch gegeben, dass Dissoziation und elektrische Leitfähigkeit einander parallel gehen, da die Stromleitung nur durch das Vorhandensein freier Jonen und deren Menge bedingt wird, während nicht dissoziirte Moleküle sich an der Leitung nicht betheiligen. Dementsprechend wächst thatsächlich die Leitfähigkeit, wenn man molekulare Mengen in Betracht zieht, mit fortschreitender Verdünnung; sie erreicht ihren höchsten Grad, wenn alle Moleküle des Elektrolyten dissoziirt sind.

Von den Salzen sind die Neutralsalze am stärksten dissoziirt und zwar besonders die mit einwerthigen Jonen, wie NaCl, $AgNO_3$, KJ, NH_4Br; in wässrigen Lösungen mittlerer Konzentrationen ist meist mehr wie die Hälfte des Salzes in Gestalt freier Jonen enthalten. Weniger vollständig dissoziiren Salze mit mehrwerthigen Jonen; äusserst gering ist die Dissoziation bei den Halogenverbindungen des Quecksilbers.

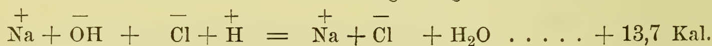
Bei den Säuren und Basen entspricht der Dissoziationsgrad dem, was man als „Stärke" derselben zu bezeichnen pflegt; die stärksten Basen und Säuren sind auch am vollständigsten dissoziirt. Bei den mehrbasischen Säuren findet eine stufenweise Dissoziation statt; so zerfällt Schwefelsäure zuerst in die Jonen $\overset{+}{H}$ und $\overset{-}{SO_4H}$; das entstandene einwerthige Anion wird dann seinerseits in $\overset{-}{SO_4}$ und $\overset{+}{H}$ dissoziirt.

S t a r k e S ä u r e n sind hiernach: Chlor-, Brom- und Jodwasserstoff, Salpeter-, Chlor-, Ueberchlor- und Schwefelsäure, sowie die Polythionsäuren — s t a r k e B a s e n: die Oxyde der Alkalien und Erdalkalien, sowie das des Thalliums. Diese Verbindungen sind in Lösungen mittlerer Konzentration bis über die Hälfte dissoziirt.

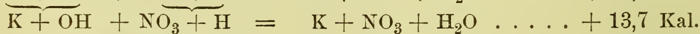
M ä s s i g s t a r k e S ä u r e n sind: Phosphorsäure, schweflige Säure und Essigsäure — m ä s s i g s t a r k e B a s e n: Ammoniak, Magnesia und Silberoxyd (Dissoziation nicht über 10 Proz.).

S c h w a c h e S ä u r e n und B a s e n, deren Dissoziation zum Theil kaum messbar ist: Kohlensäure, Schwefelwasserstoff, Cyanwasserstoff, Kieselsäure, Borsäure — die Hydroxyde der anderen zwei- und dreiwerthigen Metalle.

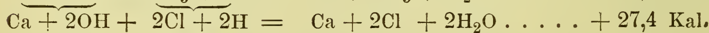
Die Salzbildung aus Base und Säure vollzieht sich in wässriger Lösung nach dieser Theorie folgendermaassen. Die Base ist in das Metallkation und das Anion OH, die Säure in das Kation H und den früher damit verbundenen Rest als Anion zerfallen. Da Wasser als Nichtleiter einen äusserst geringen Dissoziationsgrad besitzt — in rund 10 Millionen Liter ist ein Gramm-Aequivalent seiner Jonen enthalten — so wird es sich überall da bilden, wo die Jonen H nnd OH zusammentreffen, so dass in unserem Falle, wenn wir von aequivalenten Mengen ausgegangen sind, nur die Jonen des Salzes in der Lösung übrig bleiben:



$$\underbrace{\overset{+}{Na} + \overset{-}{OH}} + \underbrace{\overset{-}{Cl} + \overset{+}{H}} = \overset{+}{Na} + \overset{-}{Cl} + H_2O \;\ldots\ldots + 13{,}7 \text{ Kal.}$$



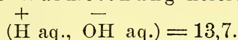
$$\underbrace{K + OH} + \underbrace{NO_3 + H} = K + NO_3 + H_2O \;\ldots\ldots + 13{,}7 \text{ Kal.}$$



$$\underbrace{Ca + 2OH} + \underbrace{2Cl + 2H} = Ca + 2Cl + 2H_2O \;\ldots\ldots + 27{,}4 \text{ Kal.}$$

Das für diese Vorgänge Gemeinsame und Wesentliche ist demnach die Bildung von Wasser aus den Jonen H und OH; die anderen Jonen bleiben, solange die Konzentration der Lösung nicht geändert wird, gleichfalls

unverändert. Dem entspricht auch die Thatsache, dass die Neutralisation aequivalenter Mengen starker Basen durch starke Säuren stets die gleiche Wärmetönung liefert, also



$$(\overset{+}{H}\ aq.,\ \overset{-}{OH}\ aq.) = 13{,}7.$$

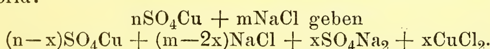
Diese Thatsache, deren Grund sich vordem nicht einsehen liess, erscheint jetzt gleicher Weise als Forderung und Bestätigung der besprochenen Theorie.

Nach der Theorie der elektrolytischen Dissoziation erscheinen die salzartigen Körper (s. o.) binär gegliedert. Auch nach einer von Berzelius aufgestellten elektrochemischen Theorie wurden sie als aus elektropositiven und -negativen Bestandtheilen aufgebaut, also als dualistisch geformt aufgefasst. Die Salze der Sauerstoffsäuren bestanden darnach aus dem Säureanhydrid und dem Metalloxyd, schwefelsaures Kali z. B. aus $\overset{-}{SO_3} . \overset{+}{K_2O}$ — wodurch sie in einen Gegensatz zu den Haloïdsalzen gebracht wurden, der durch die Thatsachen nicht gerechtfertigt war.

Auch die elektrochemische Theorie von Arrhenius geht von einer dualistischen Gliederung in positive und negative Bestandtheile aus; doch schliesst sie sich dabei der Seite 304 erwähnten Auffassung von Daniell und Liebig an und entspricht den Anschauungen, zu denen bereits Williamson durch chemische, Clausius durch elektrolytische Gründe geführt wurde (S. 310). Mit so grossem Widerstreben diese auf den ersten Blick befremdliche Theorie auch aufgenommen wurde, so ist doch jetzt fast allgemein anerkannt, dass wir ihr grosse und überraschende Aufschlüsse über vordem fast unzugängliche Gebiete der Chemie und Physik verdanken. Für den jungen Chemiker erscheint es als unbedingt nothwendig, sich näher mit ihr vertraut zu machen; dazu können die S. 41 und 63 erwähnten Werke dienen; auch sei auf die folgenden ganz besonders hingewiesen: Ostwald, Wissenschaftliche Grundlagen der analytischen Chemie 2. Aufl. 1897; Lüpke, Grundzüge der Elektrochemie auf experimenteller Basis 3. Aufl. 1899; ferner: Le Blanc, Lehrbuch der Elektrochemie (1896); Löb, Grundzüge der Elektrochemie (1897); Windisch, Bestimmung des Molekulargewichts (1892).

Umsetzungen der Salze.

Bringt man zwei Salze gelöst oder geschmolzen zusammen, so wirken sie sehr häufig chemisch auf einander ein. Die hierbei stattfindenden Erscheinungen versuchte Claude Louis Berthollet (Essai de statique chimique, 1803) auf rein physikalische Ursachen, unter Ausschluss chemischer Affinität, zurückzuführen. Nach seiner Annahme bilden sich beim Auflösen zweier Salze stets vier Salze. Mischt man z. B. die Lösungen von Kupfersulfat und Chlornatrium, so befinden sich in der Lösung die vier Salze: Kupfersulfat, Natriumsulfat, Kupferchlorid und Natriumchlorid:



$$nSO_4Cu + mNaCl \text{ geben}$$
$$(n-x)SO_4Cu + (m-2x)NaCl + xSO_4Na_2 + xCuCl_2.$$

Dass in der That in der Lösung neben Kupfersulfat Kupferchlorid enthalten ist, ergiebt sich daraus, dass die blaue Lösung von Kupfersulfat durch Hinzufügen von Chlornatrium die dem Kupferchlorid eigene grünliche Färbung annimmt. Andere Erscheinungen sind zunächst nicht zu beobachten. Nehmen wir aber an, dass eines der vier in der Lösung ge-

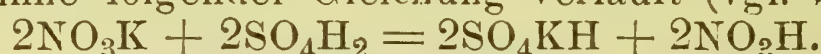
bildeten Salze unlöslich oder flüchtig ist, so wird der Vorgang anders verlaufen. Fügt man z. B. zu Kupfersulfat Chlorbaryum, so werden anfangs, wie im ersten Falle, vier Salze gebildet. Das entstandene Baryumsulfat scheidet sich aber in Folge seiner Unlöslichkeit aus, das Gleichgewicht der vier Salze in der Lösung wird daher gestört, und neue Mengen von Kupfersulfat und Baryumchlorid wirken auf einander ein bis zur vollständigen Umsetzung:



$$SO_4Cu + BaCl_2 = SO_4Ba + CuCl_2.$$

Der Verlauf der chemischen Umsetzung lässt sich daher aus der Unlöslichkeit des Baryumsulfats erklären. Fügt man zu der Lösung eines Silbersalzes Salzsäure oder lösliche Chlormetalle, so wird alles Silber als Chlorsilber gefällt, weil dieses unlöslich ist.

Betrachten wir ein anderes Beispiel. Fügt man zu der Lösung von Kaliumnitrat eine solche von Schwefelsäure, so tritt scheinbar keine Veränderung ein. In dieser Lösung hat aber trotzdem Berthollet's Ansichten entsprechend, ein chemischer Umsatz stattgefunden: es sind in ihr vier Verbindungen enthalten: Kaliumnitrat NO_3K, saures Kaliumsulfat SO_4KH, Schwefelsäure und Salpetersäure. Dies ergiebt sich aus thermochemischen Untersuchungen von Jul. Thomsen und aus Bestimmungen von W. Ostwald über Volum- und Dichteänderungen, die mit dem Umsatze verknüpft sind. Die beiden Säuren theilen sich in die Base; das Verhältniss, wonach dies geschieht, hängt von der Menge Kaliumnitrat und Schwefelsäure in der Volumeinheit ab, von äusseren Umständen, wie der Temperatur, aber auch von der Natur der aufeinander wirkenden Stoffe. Je mehr Schwefelsäure im Vergleich zur Salpetersäure vorhanden ist, desto mehr Sulfat wird sich bilden. Wir haben es hier mit der sog. chemischen Massenwirkung zu thun, deren Theorie von Guldberg und Waage entwickelt worden ist (s. S. 101). Wenn die mit Schwefelsäure versetzte Lösung des Kaliumnitrats erhitzt oder eingedampft wird, so kommt ein neuer Umstand zur Wirkung: die Flüchtigkeit der Salpetersäure. Hierauf beruht es, dass beim Eindampfen die Umsetzung vollständig im Sinne folgender Gleichung verläuft (vgl. S. 231):

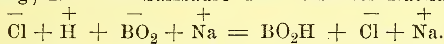


$$2NO_3K + 2SO_4H_2 = 2SO_4KH + 2NO_3H.$$

Durch die Theorie der elektrolytischen Dissoziation werden diese Verhältnisse in folgender Weise erklärt. In verdünnter Lösung üben Neutralsalze im Allgemeinen keine Wirkung aufeinander aus, da sie, ebenso wie die Salze, die aus ihnen durch Wechselwirkung entstehen könnten, gleich stark dissoziirt sind. So enthält die verdünnte Lösung von Chlorkalium die Jonen K und Cl, die von salpetersaurem Natrium die Jonen NO_3 und Na. Werden diese Lösungen mit einander gemischt, so tritt eine Aenderung nicht ein, weil das salpetersaure Kalium und Chlornatrium, die sich bilden könnten, unter den vorhandenen Bedingungen auch dissoziirt sind. Eine Lösung mit genau denselben Eigenschaften wird man demnach auch aus entsprechenden Mengen von salpetersaurem Kalium und Chlornatrium erhalten können.

Eine Wechselwirkung, scheinbar ein Austausch findet erst statt, wenn aus den vorhandenen Jonen ein Stoff entstehen kann, der unter den

gegebenen Verhältnissen weniger dissoziirt bez. weniger löslich ist. Derart sind die oben besprochenen Umsetzungen zu erklären. Ebenso verläuft die Neutralisation von Basen durch Säuren; hier entsteht aus den Jonen H und OH das wenig dissoziirte Wasser, während die Jonen, die zu dem Salze gehören, übrig bleiben (s. S. 316). In ähnlicher Weise vollzieht sich auch die Verdrängung einer schwachen Säure aus ihrem Salze durch eine starke. Während die Neutralsalze annähernd gleich stark dissoziirt sind, sind es die schwachen Säuren nur in geringem Grade. Wird nun zu der Lösung eines solchen Salzes eine starke Säure hinzugefügt, so treffen deren Wasserstoffjonen mit den Anionen des Salzes zusammen und vereinigen sich mit ihnen mehr oder weniger vollständig zu nicht dissoziirter Säure; daneben bleibt das Kation des Salzes und das Anion der zugefügten Säure — nach der älteren Anschauung das Salz der starken Säure in Lösung; z. B. für Salzsäure und borsaures Natrium:



$$\underbrace{\overset{-}{Cl} + \overset{+}{H}} + \underbrace{\overset{-}{BO_2} + \overset{+}{Na}} = BO_2H + \underbrace{\overset{-}{Cl} + \overset{+}{Na}}.$$

Salze schwacher Säuren oder schwacher Basen werden durch Wirkung des Wassers auch hydrolytisch zersetzt, d. h. sie zerfallen in Base und Säure, wovon der schwache Theil sich in der Lösung undissoziirt befindet. Die in höherem Grade dissoziirte starke Base oder Säure giebt sich dadurch zu erkennen, dass die Lösung eines solchen Salzes sauer (bei schwacher Base) oder alkalisch (bei schwacher Säure) reagirt.

Nach der Theorie der elektrolytischen Dissoziation beruhen die Reaktionen, die zum Nachweise der Stoffe benutzt werden, im Wesentlichen auf Reaktionen von Jonen. Alle Verbindungen z. B., die in wässriger Lösung das Anion Cl liefern, zeigen die Reaktion der Salzsäure, insofern sie mit salpetersaurem Silber einen Niederschlag von Chlorsilber geben. Sobald Chlor nicht selbst als Jon, sondern als Bestandtheil eines solchen vorhanden ist, tritt diese Reaktion nicht ein. Die chlorreiche Verbindung $PtCl_6Na_2$, das Natriumsalz der Platinchlorwasserstoffsäure, giebt mit Silbernitrat aus diesem Grunde keinen Niederschlag von Chlorsilber, denn sie dissoziirt in wässriger Lösung in das Anion $PtCl_6$ und die Kationen 2Na. Auch die Farbe der Lösungen ist im Wesentlichen durch die Jonen bedingt. Hiernach erklärt sich auch das Folgende:

Wenn Eisenschlorid und Kaliumfluorid in aequivalenten Mengen in wässriger Lösung zusammentreffen, so verschwinden eine Reihe von Kennzeichen, die den Lösungen von Eisenoxydsalzen zukommen: die Flüssigkeit ist farblos; auf Zusatz von Jodkalium scheidet sich aus ihr, auch nach Zusatz von Säure, Jod nicht ab; Sulfocyankalium, Salicylsäure und andere Stoffe, die sonst Spuren von Eisenchlorid scharf anzeigen, haben keine Wirkung. Für die tiefgreifende Umsetzung, die offenbar in der Flüssigkeit vor sich gegangen ist, fehlte früher eine Erklärung; nach der Theorie der elektrolytischen Dissoziation kann man sie darin finden, dass sich Eisenchlorid und Fluorkalium vollständig zu Eisenfluorid und Chlorkalium umgesetzt haben:



$$FeCl_3 + 3KF = 3KCl + FeF_3$$

und Eisenfluorid eine nicht dissoziirbare Verbindung ist. Die dreiwerthigen Eisenjonen, auf deren Vorhandensein die oben angegebenen Reaktionen beruhen, sind in der Lösung nicht mehr vorhanden; die Reaktionen können demnach nicht mehr eintreten. Diese Umsetzung vollzieht sich so scharf, dass sie zur quantitativen Bestimmung von Fluoriden benutzt werden kann, indem man mit einem Ueberschuss an Eisenchlorid arbeitet und

das nicht in Fluorid verwandelte mit Jodkalium bestimmt, worauf Eisenfluorid nicht einwirkt (Knobloch). Im Folgenden werden wir auf ähnliche Verhältnisse noch mehrmals zurückkommen.

---

1. Gruppe der Alkalimetalle.

Kalium	K = 39,15	Lithium	Li = 7,03
Rubidium	Rb = 85,4	Natrium	Na = 23,05
Caesium	Cs = 133	(Ammonium	NH_4 = 18,07).

In den Alkalimetallen ist die metallisch-basische Eigenart am entschiedensten ausgeprägt; sie stehen in schroffem Gegensatze zu den Elementen der Chlorgruppe — den wirksamsten unter den säurebildenden Metalloïden.

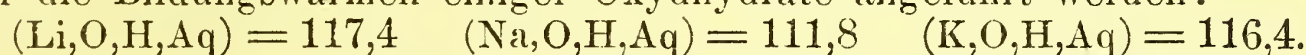
Die Alkalimetalle sind in ihren physikalischen und chemischen Eigenschaften einander sehr ähnlich. Sie oxydiren sich leicht an der Luft und zersetzen das Wasser schon in der Kälte sehr heftig, unter Bildung stark basischer, in Wasser leicht löslicher Hydroxyde, die Alkalien (Aetzkali, Aetznatron) genannt werden — daher der Name Alkalimetall (al kaljun, arab., Asche von See- und Strandpflanzen bez. der Auszug davon). Durch Glühen werden ihre Hydroxyde nicht zersetzt. Ihre chemische Wirksamkeit wächst mit steigendem Atomgewichte (oder richtiger Atomvolum): Natrium wirkt stärker als Lithium, Kalium kräftiger als Natrium; Rubidium stärker als Kalium. Metallisches Caesium ist noch kaum untersucht worden; aber seinen Verbindungen nach zu schliessen ist Caesium noch basischer als Rubidium. Wir sahen, dass auch bei den Gruppen des Chlors, Sauerstoffs, Phosphors, Kohlenstoffs und der ihnen ähnlichen Elemente mit steigendem Atomgewichte das metalloïde elektronegative Gepräge abnimmt und zugleich die Eigenthümlichkeiten von Basen mehr und mehr hervortreten.

Zugleich mit den Atomgewichten steigen die spezifischen Gewichte; da aber die Atomgewichte stärker zunehmen wie der spez. Gewichte, so werden auch die Atomvolume (die Quotienten $\frac{A}{\text{spez. Gew.}}$, s. S. 293) immer grösser. Dem Anwachsen der Atomvolume entspricht die Zunahme von Schmelzbarkeit und Flüchtigkeit: Rubidium destillirt schon unter der Rothglühhitze, während Lithium sich nur schwierig verflüchtigt.

	Li	Na	K	Rb	Cs
Atomgewicht	7,03	23,05	39,15	85,4	133
Spezif. Gewicht (15°)	0,59	0,97	0,87	1,52	1,88
Atomvolum	11,9	23,7	45	56,1	70,7
Schmelztemperatur	180°	96°	62,5°	38,5°	26,5°
Siedetemperatur	—	742°	667°	—	270°

Wenn mithin alle Alkalimetalle in ihrem chemischen Verhalten einander ähnlich sind, so finden wir noch engere Beziehungen zwischen Kalium, Rubidium und Caesium einerseits und Lithium und Natrium andrerseits, wie das ihrer Stellung im periodischen Systeme der Elemente entspricht (v. S. 286). Dies zeigt sich namentlich in den Salzen. Nur die erstgenannten drei Metalle bilden schwerlösliche weinsaure Salze und Chloroplatinate. Ihre kohlensauren Salze zerfliessen an der Luft, während Natrium- und Lithiumkarbonat luftbeständig sind; Lithiumkarbonat ist sogar ziemlich schwer in Wasser löslich. Aehnlich verhalten sich die Phosphate; Lithiumphosphat ist sehr schwer löslich. Es muss gemerkt werden, dass die normalen Karbonate und Phosphate aller andern Metalle in Wasser unlöslich sind. Im Lithium, welches das niedrigste Atomgewicht besitzt, sind die Kennzeichen eines Alkalis nicht rein ausgeprägt; es nähert sich in manchen Beziehungen den Elementen der zweiten Gruppe, besonders dem Magnesium, ebenso wie Beryllium sich dem Aluminium anschliesst. Die Glieder der zwei kleinen Perioden (Lithium und Natrium) weisen nur die allgemeinen Eigenschaften der Gruppe auf, während Kalium, Rubidium und Caesium, die den grossen Perioden angehören, fast völlig homolog sind.

Von den thermochemischen Beziehungen der Alkalimetalle sollen nur die Bildungswärmen einiger Oxydhydrate angeführt werden:



(Li,O,H,Aq) = 117,4 (Na,O,H,Aq) = 111,8 (K,O,H,Aq) = 116,4.

Aus der Vergleichung dieser Zahlen mit der Bildungswärme des Wassers (H_2,O) = 68,36 Kal. ergiebt sich die leichte Zersetzbarkeit desselben durch die Alkalimetalle. Alle Metalle, die bei der Bildung ihrer Oxyde Me_2O oder Hydroxyde MeOH mehr als 68,3 K. entwickeln, zersetzen Wasser, und zwar um so lebhafter, je mehr der Unterschied der Wärmetönungen beträgt. Unlöslichkeit der Oxyde hindert die Einwirkung, was indessen durch Zufügen neutraler Lösungsmittel beseitigt werden kann (siehe Aluminium). Alle Oxyde mit einer geringeren Bildungswärme werden durch Wasserstoff leicht reduzirt (vergl. hierzu S. 97 u. 100).

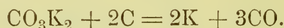
---

1. Kalium.

K = 39,15.

Kalium findet sich in der Natur hauptsächlich in Silikaten, namentlich in Feldspath und Glimmer. Durch Verwitterung dieser in vielen Felsarten vorkommenden Silikate geht Kalium in den Ackerboden über und wird daraus von den Pflanzen aufgenommen; die Asche derselben besteht hauptsächlich aus Kaliumsalzen. Chlorkalium und Kaliumsulfat sind auch im Meerwasser enthalten; sie finden sich bei Stassfurt-Magdeburg (Stassfurter Kalisalzlager), an der Asse in Braunschweig und in Kalucz-Galizien in grossen Ablagerungen, die durch Verdunstung des Wassers abgetrennter Meeresbecken gebildet worden sind.

Metallisches Kalium wurde zuerst von Davy im Jahre 1807 durch Zerlegen von Kaliumhydroxyd mittelst eines starken galvanischen Stromes erhalten. Gegenwärtig gewinnt man das Metall durch Glühen eines sehr innigen Gemenges von Kaliumkarbonat und Kohle:



$$CO_3K_2 + 2C = 2K + 3CO.$$

Ein solches Gemenge erhält man am besten durch Verkohlen organischer Kaliumsalze, wie Weinstein. Das Gemenge wird in eisernen Retorten zur Weissgluth erhitzt; die entweichenden Kaliumdämpfe verdichten sich in Vorlagen besonderer Bauart, die mit Steinöl gefüllt sind. Steinöl, ein Gemenge von Kohlenwasserstoffen, dient als bestes Mittel zur Aufbewahrung von Kalium, das sich an der Luft sofort oxydirt. Bei der Darstellung von Kalium bildet sich nebenher das sog. Kohlenoxyd-Kalium $(COK)_6$; vgl. Richter-Anschütz, organ. Chem. 8. Aufl. II, 169, 174.

Kalium zeigt an frischen Schnittflächen silberweisse Farbe und hellen Metallglanz. Es krystallisirt in Oktaëdern und hat bei 15° das spezif. Gewicht 0,87. Bei gewöhnlicher Temperatur ist es weich wie Wachs und lässt sich leicht schneiden. Es schmilzt bei 62°, siedet gegen 667° und verwandelt sich dabei in grünen Dampf. An der Luft wird es durch Oxydation sogleich matt; erhitzt verbrennt es mit violetter Flamme. Es zersetzt Wasser sehr lebhaft unter Bildung von Kaliumhydroxyd und Entwicklung von Wasserstoff. Wirft man ein Stückchen Kalium auf Wasser, so schwimmt es auf der Oberfläche mit drehender Bewegung; durch die Reaktion wird soviel Wärme entwickelt, dass der freiwerdende Wasserstoff und das Kalium sich entzünden. Zuletzt findet gewöhnlich eine schwache Verpuffung statt, wodurch Kaliumstückchen umhergeworfen

werden: man führe daher den Versuch in einem hohen, mit einer Glasplatte bedeckten Becherglase aus. Mit den Halogenen vereinigt sich Kalium sehr lebhaft.

Leitet man Wasserstoff über Kalium, das auf 300—400° erhitzt ist, so entsteht Wasserstoffkalium K_2H (oder K_4H_2), eine silberglänzende spröde Verbindung, die sich an der Luft von selbst entzündet. Durch stärkeres Erhitzen (über 410°), besonders im Vakuum, wird es wieder zerlegt. Das in gleicher Weise entstehende Wasserstoffnatrium Na_4H_2 ist nicht selbstentzündlich, sonst aber Wasserstoffkalium sehr ähnlich.

Sehr bemerkenswerth ist der Einfluss von Wärme und Druck auf die Beständigkeit dieser Verbindungen (vgl. S. 100). Erhitzt man Wasserstoffkalium, so schmilzt es zunächst, bleibt aber sonst unverändert; erst über 200° (im Vakuum) zersetzt es sich theilweise (Dissoziation), was mit der Temperatur allmählich zunimmt. Wird das Erhitzen in einem geschlossenen, mit einem Druckmesser verbundenen Gefässe ausgeführt, so lässt sich beobachten, dass die Zersetzung bei einer gegebenen Temperatur so lange fortschreitet, bis der entwickelte Wasserstoff einen bestimmten Druck ausübt. Diese Spannung beträgt für Kaliumwasserstoff bei der Temperatur von 330° 45 mm. Alsdann hört die Zersetzung auf, schreitet aber, wenn man den Wasserstoff auspumpt, bei derselben Temperatur weiter, bis wiederum der Druck von 45 mm erreicht ist. Dieser Druck wird als die *Dissoziationsspannung* oder *Dissoziationstension* bezeichnet. In dieser Weise kann bei der gegebenen Temperatur die vollständige Zersetzung des Kaliumwasserstoffs bewirkt werden. Wenn man dagegen den entwickelten Wasserstoff nicht nur nicht entfernt, sondern zu der ganz oder theilweise zersetzten Verbindung Wasserstoff hinzubringt, und den Druck über 45 mm erhöht (bei derselben Temperatur von 330°), so findet Rückbildung des Kaliumwasserstoffs statt. Mithin kann bei derselben Temperatur ein Körper wie Kaliumwasserstoff sowohl gebildet wie zerlegt werden, je nachdem der äussere Druck erniedrigt oder erhöht wird. Die gleichen Erscheinungen finden auch bei höheren Temperaturen statt, wobei der entsprechende Druck allmählich zunimmt. Vergl. S. 283.

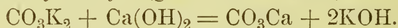
Die Dissoziationsspannung ist unabhängig von der Menge des dissoziirten Körpers und von dem Raume, den das entweichende Gas erfüllen kann; während bei Lösungen und Absorptionen (so von Ammoniak durch Kohle) der Druck bei ein und derselben Temperatur mit der Menge des absorbirten Gases zunimmt.

In gleicher Weise wie Kalium- und Natriumwasserstoff verhalten sich alle exothermischen Verbindungen bei der Zersetzung in ihre Bestandtheile; durch Erhöhung des Drucks über die Dissoziationsspannung werden sie wieder zurückgebildet. Dagegen findet die Zersetzung endothermischer Verbindungen (z. B. von Kaliumchlorat in Chlorkalium und Sauerstoff) in ganz anderer Weise statt (vergl. S. 19 und 99). Sie erfolgt unter Wärmeentwicklung ($KCl,O_3 = -9{,}8$ Kal.) und wird durch die äussere Wärme nur eingeleitet; sie ist unabhängig vom äusseren Druck; durch eine Erhöhung des äusseren Druckes oder Erniedrigung der Temperatur findet keine Wiedervereinigung der Zersetzungsprodukte statt.

Hervorzuheben ist ferner das Gleichartige zwischen den Erscheinungen der Dissoziation und der Verdampfung von Flüssigkeiten. Aehnlich wie die dissoziirten Körper, zeigen auch die Flüssigkeiten bei jeder Temperatur eine bestimmte Dampfspannung. Wird der Druck über der Flüssigkeit erniedrigt, so schreitet die Verdampfung fort, bis die Dampfspannung wieder erreicht ist; wird er erhöht, so verdichtet sich ein entsprechender Theil des Dampfes.

Sauerstoffverbindungen von Kalium sind in reinem Zustande nicht bekannt. Kalium wird von reinem trocknen Sauerstoff unter 60—80° nicht angegriffen; oberhalb dieser Temperatur verbrennt es darin, wenn seine Oberfläche erneuert wird, zu einer pomeranzengelben Masse, die nach Erdmann und Köthner wahrscheinlich aus einem Gemenge von Kaliumsesquioxyd K_2O_3 und Kaliumsuperoxyd KO_2 besteht. Das Oxyd K_2O, wovon sich die Salze des Kaliums ableiten, ist nicht mit Sicherheit bekannt.

Kaliumhydroxyd KOH, Kalihydrat oder Aetzkali (*Kali causticum*) entsteht bei der Einwirkung von Kalium oder Kaliumoxyden auf Wasser. Zu seiner Darstellung zersetzt man Kaliumkarbonat mit Calciumhydroxyd (gelöschtem Kalk):



$$CO_3K_2 + Ca(OH)_2 = CO_3Ca + 2KOH.$$

Man kocht eine Lösung von 1 Theil Kaliumkarbonat in 10—12 Theilen Wasser mit 1 Theil gelöschtem Kalk in einem eisernen Kessel bis in einer abfiltrirten Probe durch Salzsäure kein Aufbrausen mehr hervorgebracht wird, d. h. keine Kohlensäure mehr enthalten ist. Alsdann lässt man die trübe Flüssigkeit durch Stehen sich klären, wobei das unlösliche Calciumkarbonat sich absetzt. Die klare Lösung von Kaliumhydroxyd wird abgegossen und in einem blanken eisernen Gefässe bis zum spez. Gew. 1,16 eingedampft. Da bei weiterem Eindampfen das Eisen angegriffen werden würde, dampft man von nun an in silbernem Gefässe ein, bis das zurückbleibende, ölige Kalihydrat sich in Nebeln zu verflüchtigen beginnt. Es kommt gewöhnlich in Stangen gegossen in den Handel (*Kali causticum fusum*). Das so erhaltene Aetzkali ist nicht ganz rein, sondern enthält Chlorkalium und andere Salze. Um chemisch reines Aetzkali darzustellen, schmilzt man Kaliumnitrat mit Kupferfeile und verdampft den wässerigen Auszug der Schmelze in Silbergefässen.

Eine der bedeutendsten Aufgaben der modernen chemischen Industrie ist die elektrolytische Zerlegung der Chloride der Alkalimetalle in freies Chlor und Metall, das im Augenblicke des Entstehens durch Wasser in sein Hydroxyd verwandelt wird. Seit 1890 ist die praktische Lösung dieses Problems in fabrikatorischem Maassstabe gelungen. Aus Stassfurter Chlorkalium wird derart hervorragend reines Aetzkali in Lösung und in fester Form, ausserdem Chlor, Chlorkalk und Wasserstoff erzeugt (vergl. S. 43 u. 327; ferner unter Soda).

Kaliumhydroxyd bildet eine weisse, krystallinische, ziemlich leicht schmelzbare Masse, die bei sehr hoher Temperatur sich unzersetzt verflüchtigt. An der Luft zerfliesst es, indem es Wasser und Kohlendioxyd anzieht. In Alkohol und namentlich in Wasser

ist es leicht löslich. Die Lösung, Kalilauge (*Liquor Kali caustici*) genannt, reagirt stark alkalisch, verseift die Fette und wirkt ätzend auf die Haut und organische Gewebe. Aus der konzentrirten Lösung krystallisirt bei niedriger Temperatur ein Hydrat $KOH + 2H_2O$, das jetzt auch im Handel vorkommt.

Die Haloïdsalze des Kaliums bilden sich durch direkte Vereinigung der Halogene mit Kalium und durch Sättigen von Kaliumhydroxyd oder Kaliumkarbonat mit den Halogenwasserstoffen. Sie sind in Wasser leicht löslich, haben einen salzigen Geschmack und krystallisiren in Würfeln. Beim Erhitzen schmelzen sie und verflüchtigen sich zum Theil.

Chlorkalium KCl, **Kaliumchlorid** (*Kalium chloratum*), findet sich in den Stassfurter Salzlagern rein als Sylvin, verbunden mit Chlormagnesium als Karnallit ($MgCl_2.KCl + 6H_2O$).

Die Erschliessung und zweckmässige Ausbeute der Stassfurter Lager von Steinsalz und der damit verbundenen sog. Abraumsalze [im Wesentlichen Karnallit; Kieserit $MgSO_4 + H_2O$; Tachhydrit $CaCl_2,2MgCl_2 + 12H_2O$; Kainit $SO_4Mg,SO_4K_2,MgCl_2 + 6H_2O$; Boracit $2Mg_3B_8O_{15} + MgCl_2$; auch Bromide, vergl. S. 47] hat für das deutsche Reich grossartige wirthschaftliche Bedeutung gewonnen. Diese Salzlager sind bei weitem die grössten der Welt. Während vor ihrer Erschliessung nicht unbeträchtliche Mengen von Kochsalz in Deutschland eingeführt wurden, hat sich dieses seitdem an die Spitze aller salzgewinnenden Länder der Erde gestellt. 1897 wurden in Stassfurt 273 364 Tonnen Steinsalz (1 108 103 Mark), 1 946 188 Tonnen Kalirohsalze (26 064 211 Mark) gewonnen; die Chlorkaliumerzeugung im deutschen Reiche belief sich 1897 auf 108 000 Tonnen (23 057 692 Mark).

Karnallit ist das Hauptmaterial zur Gewinnung von Chlorkalium; durch Wasser wird er in schwer lösliches Chlorkalium und leichter lösliches Chlormagnesium zerlegt. Bemerkenswerth ist, dass aus geschmolzenem Karnallit bei 176° sich $^3/_4$ des Chlorkaliums in fester Form absetzt; aus der davon getrennten Flüssigkeit scheidet sich beim Abkühlen auf 115° wieder Karnallit aus, während Chlormagnesium in Lösung bleibt.

Chlorkalium krystallisirt in glasglänzenden Würfeln vom spezif. Gewicht 1,98. Es schmilzt gegen 800° und verflüchtigt sich in starker Glühhitze [vergl. über Schmelzpunkte von Salzen der Alkalien und alkalischen Erden: Jahrbuch der Chemie V (1895) 66, 67]. 100 Theile Wasser lösen bei 0° 29 Theile, bei 100° 56 Theile des Salzes. Chlorkalium dient zur Darstellung der meisten anderen Kaliumsalze und findet daher in der Technik vielfache Anwendung; vgl. Kaliumkarbonat, Kaliumnitrat, Kaliumchromat.

Bromkalium KBr (*Kal. bromatum*) wird gewöhnlich durch Erwärmen einer Lösung von Kaliumhydroxyd mit Brom dargestellt, wobei zugleich Kaliumbromat d. i. bromsaures Kalium entsteht:



$$6KOH + 3Br_2 = 5KBr + BrO_3K + 3H_2O.$$

Die Lösung wird verdampft, mit Kohlenpulver gemengt und geglüht, wodurch das Kaliumbromat zu Bromkalium reduzirt wird: $BrO_3K + 3C = KBr + 3CO$. Es ist leicht in Wasser, wenig in Alkohol löslich, bildet glänzende Würfel vom spez. Gewicht 2,4 und schmilzt gegen 740^0.

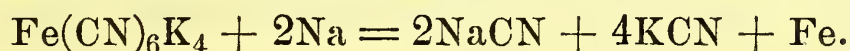
Jodkalium KJ (*Kal. jodatum*) kann auf die nämliche Weise dargestellt werden wie Bromkalium. Das beim Eintragen von Jod in Kalilauge neben Jodid entstehende Jodat lässt sich auch durch Wasserstoffsuperoxyd reduziren: $JO_3K + 3H_2O_2 = JK + 3H_2O + 3O_2$ (vergl. S. 206). Gewöhnlich gewinnt man Jodkalium nach folgendem Verfahren. Jod (3 Th.) und Eisenfeile (1 Th.) werden unter Wasser zusammengerieben und zu der Lösung des derart entstandenen Eisenjodürs FeJ_2 nochmals soviel Jod (1 Th.) hinzugefügt, dass sich Eisenjodürjodid Fe_3J_8 bildet. Diese Lösung wird mit der nöthigen Menge Kaliumkarbonat zum Sieden erhitzt, hierbei wird Eisenoxydoxydul gefällt und entweicht Kohlendioxyd; in der Lösung befindet sich Jodkalium: $Fe_3J_8 + 4K_2CO_3 = Fe_3O_4 + 8KJ + 4CO_2$. Jodkalium bildet grosse weisse Würfel vom spezif. Gew. 3,0, schmilzt bei ungef. 720^0 und ist ziemlich leicht flüchtig. Bei mittlerer Temperatur löst es sich in 0,7 Theilen Wasser und 2,5 Th. abs. Alkohol. Die wässerige Lösung löst grosse Mengen von Jod auf. Auch viele in Wasser unlösliche Jodmetalle lösen sich leicht in Jodkaliumlösung zu Doppelsalzen, wie z. B. Quecksilberjodid, HgJ_2, zu $HgJ_2.2KJ$. Jodkalium findet in der Photographie und Medizin Verwendung.

Fluorkalium KFl, durch Auflösen von Kaliumkarbonat in wässeriger Flusssäure erhalten, krystallisirt bei gewöhnlicher Temperatur mit $2H_2O$, über 35^0 aber ohne Krystallwasser in Würfeln. Es löst sich leicht in Wasser; die Lösung greift Glas an. Es besitzt eine grosse Neigung, sich mit anderen Fluorverbindungen zu vereinigen: KFl.FlH, BFl_3.FlK. Das Fluorkalium des Handels ist sehr häufig stark arsenhaltig.

Fügt man zu gelösten Kaliumsalzen Kieselfluorwasserstoffsäure, so scheidet sich eine Gallerte von Kieselfluorkalium $SiFl_6K_2$ aus, die in Wasser sehr schwer löslich ist.

Cyankalium KCN wird durch Sättigen von Kalilauge mit Cyanwasserstoffsäure oder durch Erhitzen von gelbem Blutlaugensalz (siehe Eisen) dargestellt. Es ist weiss, leicht schmelzbar, an feuchter Luft zerfliesslich; es kann in Würfeln krystallisirt erhalten werden. Seine Lösung reagirt alkalisch und riecht nach Blausäure; durch Hydrolyse ist darin

freie Blausäure — die nur sehr wenig dissoziirbar ist — neben freiem Alkali enthalten. Durch Einleiten von Kohlensäure wird die Zersetzung vervollständigt. In der Schmelzhitze reduzirt das Cyankalium viele Metalloxyde; es dient daher häufig zur Abscheidung der Metalle aus ihren Oxyden. Es ist ebenso giftig wie die Blausäure (S. 272). Cyankalium findet in der Photographie, zur galvanischen Versilberung und Vergoldung und neuerdings in grossen Mengen zur Gewinnung von Gold (s. d.) aus armem Gestein oder Sand Verwendung. Hierzu wird gewöhnlich ein Gemenge von Cyankalium und Cyannatrium benutzt, das durch Zusammenschmelzen von Ferrocyankalium mit Natrium erhalten wird:



$$Fe(CN)_6K_4 + 2Na = 2NaCN + 4KCN + Fe.$$

Kaliumchlorat $KClO_3$, chlorsaures Kalium (*Kal. chloricum*) entsteht, wenn Chlor in Kalilauge bis zum geringen Vorwalten geleitet und dadurch das zuerst gebildete unterchlorigsaure Salz zu chlorsaurem oxydirt wird. Am schnellsten verläuft diese Umsetzung bei 80—90° (vergl. S. 203). Beim Erkalten der Lösung scheidet sich das schwerlösliche Chlorat aus.

Zur technischen Gewinnung wird durch schwaches Uebersättigen von Kalkmilch (mit Wasser angerührtem Calciumoxyd) mit Chlor bei ung. 40° eine Lösung von chlorsaurem Calcium dargestellt und diese mit der hinreichenden Menge Chlorkalium versetzt, worauf sich Kaliumchlorat und Calciumchlorid bildet: $Ca(ClO_3)_2 + 2KCl = CaCl_2 + 2KClO_3$. An Stelle von Calciumoxydhydrat findet mit Vortheil auch Magnesia Verwendung.

Jetzt wird dieses alte Liebig'sche Verfahren immer mehr und mehr durch das elektrolytische verdrängt, zumal nachdem Oettel gefunden hat, dass bei Elektrolyse alkalischer Lösungen von Chlorkalium ohne Benutzung eines Diaphragma's, welches die Anodenflüssigkeit von der an der Kathode trennt, chlorsaures Kalium gebildet wird. Da bei der Elektrolyse von Chlorkalium an der Kathode Kaliumoxydhydrat (neben Wasserstoff) an der Anode Chlor entsteht, so sind die Bedingungen zur Bildung von Chlorat gegeben. Vergl. hierzu Elbs, Chem. Zeit. 1897, 996.

Die elektrochemische Fabrikation von Chloraten wurde zuerst von einer französ. Gesellschaft in der Schweiz, die von Aetzalkalien zuerst in Deutschland ausgeführt; später folgte England. Seit 1891 werden in Vallorbes (Schweiz) Chlorate derart im Grossen erzeugt; 1890 begann die chemische Fabrik Griesheim die elektrolytische Darstellung von Aetzkali und -natron; seit 1894 ist die Fabrik Elektron bei Bitterfeld in Betrieb, die vorwiegend Aetz- und Bleichlaugen elektrolytisch herstellt. Diesen ersten Fabriken sind andere gefolgt, worin z. B. auch Soda aus elektrolytisch dargestelltem Aetznatron gewonnen wird.

Kaliumchlorat krystallisirt aus der heissen Lösung in glänzenden Tafeln des monoklinen Systems, die in kaltem Wasser schwer

löslich sind (100 Theile lösen bei mittlerer Temperatur 6 Theile davon). Sein Geschmack ist kühlend und herb. Es schmilzt bei ungef. 360°; bei etwas höherer Temperatur entwickelt es Sauerstoff, indem sich Chlorkalium und **Kaliumperchlorat** $KClO_4$ bilden; dieses zerfällt bei weiterem Erhitzen in Sauerstoff und Chlorkalium (s. S. 208). Mit Salzsäure entwickelt Kaliumchlorat Chlor:



$$ClO_3K + 6HCl = KCl + 3H_2O + 3Cl_2.$$

Kaliumchlorat giebt an manche Körper seinen Sauerstoff leicht ab, z. B. an Schwefel und manche Schwefelmetalle; ein Gemisch derselben mit Chlorat verpufft beim Erhitzen und durch Schlag. Die Zündmasse der sogenannten schwedischen Zündhölzer besteht aus einem Gemenge von Schwefelantimon und Kaliumchlorat; die Reibfläche ist mit rothem Phosphor bedeckt.

Kaliumhypochlorit ClOK, unterchlorigsaures Kalium, bildet sich beim Einleiten von Chlor in Kalilauge:



$$2KOH + Cl_2 = KCl + ClOK + H_2O;$$

bei Ueberschuss von Chlor bildet sich schnell Chlorat (s. o.). Es ist nur in wässeriger Lösung bekannt; beim Verdampfen einer solchen zersetzt es sich grossentheils in Chlorkalium und Kaliumchlorat:



$$3ClOK = 2KCl + ClO_3K.$$

Die Lösung riecht chlorähnlich und wirkt stark bleichend, namentlich bei Zusatz von Säuren (vgl. S. 200). Die im Handel vorkommenden Bleichlösungen werden durch Einwirkung von Chlor auf die Lösungen von Natrium- (Eau de Labarraque) und Kaliumkarbonat (Eau de Javelle), neuerdings auch durch Elektrolyse der betr. Chloride dargestellt und enthalten auch freie unterchlorige Säure.

Die Kaliumsalze der Sauerstoffsäuren von Brom und Jod entsprechen völlig den soeben beschriebenen. Kaliumbromat BrO_3K und Kaliumjodat JO_3K werden durch Einwirkung von Brom resp. Jod auf Kaliumhydratlösung in der Hitze erhalten; das Jodat entsteht auch durch Einwirkung von Jod auf Kaliumchlorat (vgl. S. 206); nach eignen Versuchen und solchen von Bassett handelt es sich hierbei jedoch nicht um einen unmittelbaren Ersatz von Chlor durch Jod; dieses wird vielmehr durch das Anion ClO_3 des chlorsauren Kali's oxydirt. Auch durch Oxydation von Jodkalium (1 Thl.) mit Kaliumpermanganat (2 Thl.) in wässriger Lösung kann Kaliumjodat dargestellt werden.

Leitet man durch eine heisse Lösung von Kaliumjodat oder Kaliumjodid in Kalilauge Chlor, so entsteht Kaliumhyperjodat JO_4K; es zersetzt sich beim Erhitzen in Sauerstoff und Jodat und dieses in Jodkalium und Sauerstoff.

Ausser den normalen Hyperjodaten JO_4K und JO_4Na sind Salze bekannt, die sich von der höchsten Hydroxylverbindung $J(OH)_7$ und deren Anhydroderivaten ableiten (vgl. S. 207). Diese Salze sind theils Monohyperjodate $JO(OH)_5$ und $JO_2(OH)_3$, theils Polyhyperjodate, entstanden durch Vereinigung mehrerer Moleküle des höchsten Hydroxydes unter Austritt von Wasser, wie $J_2O_3(OH)_8$, $J_2O_5(OH)_4$ und $J_2O_6(OH)_2$.

Kaliumsulfat SO_4K_2, schwefelsaures Kalium bildet sich bei Einwirkung konz. Schwefelsäure auf Kaliumsalze, besonders Chlorkalium und wird derart technisch vielfach als Neben- oder Zwischenprodukt erhalten. Es wird auch durch Umsetzung von Schönit SO_4Mg_2, $SO_4K_2 + 6H_2O$ und anderen sulfathaltigen Stassfurter Abraumsalzen mit Chlorkalium gewonnen: SO_4Mg, $SO_4K_2 + 2KCl = 2SO_4K_2 + MgCl_2$. Krystallisirt ohne Wasser in kleinen rhombischen Prismen von bitter salzigem Geschmack; löst sich in 10 Theilen Wasser von gewöhnlicher Temperatur; schmilzt gegen 1070°. Es dient hauptsächlich zur Darstellung von Kaliumkarbonat nach der Methode von Leblanc (vgl. S. 332).

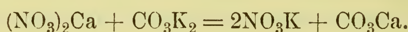
Das saure oder primäre Salz SO_4KH krystallisirt in grossen rhombischen Tafeln, die in Wasser sehr leicht löslich sind. Es schmilzt gegen 200°, verliert dabei Wasser und verwandelt sich in Kaliumpyrosulfat $S_2O_7K_2$, dass bei 600° in neutrales Salz SO_4K_2 und Schwefeltrioxyd SO_3 zerfällt (s. S. 223).

Kaliumsulfite. Die Salze der schwefligen Säure, das primäre SO_3KH und das sekundäre Sulfit SO_3K_2, entstehen durch Einwirkung von schwefliger Säure auf Kaliumkarbonatlösung; sie sind sehr leicht löslich und krystallisiren nur schwierig. Das erste Salz zeigt saure, das zweite alkalische Reaktion. Leitet man durch eine heisse konz. Lösung von Kaliumkarbonat Schwefeldioxyd bis das Aufbrausen aufhört, so krystallisirt beim Erkalten Kaliumpyrosulfit $S_2O_5K_2$, das dem Pyrosulfat entspricht (vgl. Natriumsulfit).

Ueberschwefelsaures Kalium $S_2O_8K_2$ entsteht bei Elektrolyse einer gesättigten Lösung von saurem schwefelsaurem Kalium als weisser krystallinischer Niederschlag an der Anode. Es lässt sich aus heissem Wasser bei schnellem Abkühlen in kleinen säulenförmigen Krystallen erhalten. Seine Lösung wirkt oxydirend, schmeckt kühlend-salzig, giebt mit Lösungen anderer Metallsalze (ausgenommen Ag, Mn- und Co-Salze) keine Niederschläge. Das trockene Salz beginnt schon bei 100° sich in Sauerstoff und Kaliumpyrosulfat zu zersetzen. Vergl. Seite 215.

Kaliumnitrat oder **Salpeter** NO_3K, *Kal. nitricum*, salpetersaures Kalium findet sich in grösster Menge in Ostindien, namentlich auf Zeylon, in Bengalen und auf der Halbinsel Gutscharat (Bombay) in Erdschichten, in Zeylon in solchen von Höhlen, die als Wohnungen für Thiere und Menschen gedient haben und noch jetzt von zahllosen Fledermäusen bevölkert werden. Auch in anderen heissen Ländern findet er sich reichlich im Boden und wittert daraus während der trocknen Jahreszeit aus (daher salpetrae — Felsensalz), so in Peru, in Bolivia, im Maschonalande (Südafrika), auch in Aegypten u. a. a. O. Salpeter bildet sich überall, wo stickstoffhaltige organische Stoffe in Gegenwart von Kalisalzen und unter Mitwirkung von Mikroorganismen (s. S. 231) verwesen. Diese Bedingungen sind fast in jeder Ackererde enthalten; sie werden

in sog. Salpeterplantagen, die früher in Spanien, Ungarn, Schweden und der Schweiz in lebhafterem Betrieb waren, künstlich herbeigeführt. Dünger und thierische Abfälle werden mit Holzasche (Kaliumkarbonat), Kalk und humusreicher Erde gemengt, in lockere Haufen geschichtet und 2—3 Jahre hindurch vor Regen geschützt der Einwirkung der Luft überlassen, wobei durch langsame Oxydation des Stickstoffs salpetersaure Salze entstehen. Man laugt dann die Haufen mit Wasser aus und fügt zu der Lösung, die Kalium-, Calcium- und Magnesiumnitrat enthält, Kaliumkarbonat hinzu, um die beiden zuletzt genannten Salze in Kaliumnitrat zu verwandeln (Brechen der Lauge):



$$(NO_3)_2Ca + CO_3K_2 = 2NO_3K + CO_3Ca.$$

Der Niederschlag von Calcium- und Magnesiumkarbonat wird abfiltrirt und die Lösung eingedampft. In ähnlicher Weise werden die Salpeter-führenden Erden in Ostindien verarbeitet.

Bis zum Krimkriege (1852—1855) wurde der Bedarf an Kalisalpeter für die Schiesspulverbereitung fast ganz durch Ostindien gedeckt. Die gesteigerte Nachfrage veranlasste deutsche Chemiker, den Chilesalpeter mit Hülfe des Stassfurter Chlorkaliums in Kalisalpeter umzusetzen (Konversion's-Salpeter):



$$NO_3Na + KCl = NO_3K + NaCl.$$

Heissgesättigte Lösungen aequivalenter Mengen von Natriumnitrat und Chlorkalium werden gemengt und gekocht, wobei das in heissem Wasser am wenigsten lösliche Chlornatrium sich grösstentheils ausscheidet. Lässt man dann die Lösung erkalten, so krystallisirt vorwiegend das in kaltem Wasser wenig lösliche Kaliumnitrat aus; da Chlornatrium in der Hitze und Kälte nahezu gleich löslich ist, bleibt der beim Kochen nicht ausgeschiedene Theil auch beim Abkühlen fast ganz in Lösung (vgl. S. 312).

Kalisalpeter krystallisirt ohne Krystallwasser in grossen, sechsseitigen, rhombischen Prismen. Er ist in heissem Wasser weit leichter löslich als in kaltem: 100 Theile Wasser lösen bei 100^0 247 Theile, bei 0^0 aber nur 13 Theile Salpeter. Er besitzt kühlenden Geschmack, schmilzt gegen 340^0 und zersetzt sich beim weiteren Erhitzen in Sauerstoff und Kaliumnitrit NO_2K. Mit Kohle geglüht giebt er Kaliumkarbonat: $4NO_3K + 5C = 2CO_3K_2 + 3CO_2 + 2N_2$.

Seine Hauptverwendung findet der Kalisalpeter zur Fabrikation des Schiesspulvers, eines gekörnten Gemenges von Kaliumnitrat, Schwefel und Holzkohle. Es giebt drei Pulversätze; Jagdpulver: $4KNO_3 + 2C + 2S = 2K_2SO_4 + 2CO_2 + 2N_2$; Sprengpulver: $4KNO_3 + 6C + 4S = 2K_2S_2 + 6CO_2 + 2N_2$; und Pulver ohne Schwefel: $4KNO_3 + 5C = 2K_2CO_3 + 3CO_2 + 2N_2$. Diese drei Sätze, in verschiedenen aber einfachen Verhältnissen gemischt, bilden die üblichen Pulversorten. Hinsichtlich Entzünd-

barkeit, Brennbarkeit, Energie-, Wärme- und Gasgehalt hat jeder Satz Eigenthümlichkeiten; je nachdem an das Pulver Forderungen in ein oder anderem Sinne gestellt werden, mischt man die Sätze.

Die Wirkung des Schiesspulvers beruht auf der plötzlichen Entwicklung von Kohlendioxyd- und Stickstoffgas, deren Volum nahe 1000 mal so gross ist, als das des Pulvers.

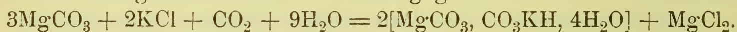
Kaliumnitrit NO_2K, salpetrigsaures Kalium (*Kal. nitrosum*), wird durch Schmelzen von Salpeter mit Blei (2 Th.) erhalten, das ihm 1 Atom Sauerstoff entzieht (vgl. S. 235). Es bildet eine weisse, krystallinische, leicht schmelzbare Masse, die an der Luft zerfliesst.

Kaliumphosphate. Die Kaliumsalze der Phosphorsäure: PO_4K_3, PO_4K_2H und PO_4KH_2, finden keine praktische Anwendung, da sie nicht gut krystallirt erhalten werden können; man benutzt daher gewöhnlich die Natriumsalze (s. diese). Auch die borsauren Salze BO_2K und $B_4O_7K_2 + 5H_2O$ (vergl. Borax) krystallisiren nur schwierig.

Kaliumkarbonat CO_3K_2, kohlensaures Kalium, im gewöhnlichen Leben Potasche genannt, ist ein Bestandtheil der Asche von Landpflanzen. Da 1000 Theile Holz 3,5—28 Theile Asche und darin 0,45—4 Theile kohlensaures Kalium liefern, so ist es klar, dass nur sehr holzreiche Länder (Russland, Kanada, Vereinigte Staaten von Nordamerika, Ungarn, Galizien) im grossen Maassstabe kohlensaures Kalium aus Holzasche erzeugen können. Die Holzasche wird mit Wasser ausgelaugt, die geklärte Lösung eingedampft, bis sie beim Erkalten erstarrt, die fest gewordene Masse schliesslich zur Entwässerung und Entfärbung in Oefen kalzinirt. Die so erhaltene rohe Potasche, nochmals einer ähnlichen Reinigung unterworfen, liefert gereinigte Potasche oder Perlasche. — In Ländern, welche Zuckerrüben bauen, wie Belgien, Deutschland, Frankreich und Oesterreich, werden beträchtliche Mengen von kohlensaurem Kalium aus Rübenasche gewonnen. Die Zuckerrübe entzieht dem Boden grosse Mengen von Kalisalzen, die ihm, wenn er ertragskräftig bleiben soll, durch Kalidüngung wieder zugeführt werden müssen; hierzu finden Stassfurter Abraumsalze wichtige Verwendung. Die Alkalisalze der Rübe gehen in den Saft über und bleiben, wenn daraus die Hauptmenge des Zuckers entfernt ist, in der sog. Melasse zurück. Indem man diese vergähren lässt, eindampft, der trockenen Destillation unterwirft, erhält man Alkohol, Ammoniak, Trimethylamin und andere verwerthbare Stoffe, und ausserdem eine stark kaliumkarbonathaltige Kohle (Schlempekohle), deren wässerige Auszüge auf Karbonat weiter verarbeitet werden. — Auch aus dem Schweisse der Schafwolle, der Kaliumsalze organischer Säuren enthält, wird durch Veraschen kohlensaures Kalium

dargestellt; ebenso aus Seealgen und Tangen als Nebenprodukt der Jod- und Bromgewinnung.

Alle diese Verfahren zur Darstellung von Kaliumkarbonat treten aber für Deutschland denjenigen gegenüber ganz in den Hintergrund, die vom Stassfurter Chlorkalium ausgehen. Man gewinnt es daraus nach 2 Methoden. 1) Nach der Methode von Leblanc, die bei der Sodaherstellung besprochen werden soll; sie wurde zuerst 1861 von H. Grüneberg zur Bereitung von Potasche angewendet. 2) Nach einem neueren Verfahren von Ch. R. Engel in Montpellier, das durch Precht in die deutsche Grossindustrie eingeführt wurde. Chlorkaliumlösung wird mit kohlensaurer Magnesia zusammengebracht und nun unter Umrühren Kohlensäure bis zur Sättigung eingeleitet. Hierbei setzt sich ein Doppelsalz von kohlensaurem Magnesium mit saurem kohlensauren Kalium ab, während Magnesiumchlorid in Lösung geht:

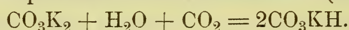


$$3MgCO_3 + 2KCl + CO_2 + 9H_2O = 2[MgCO_3, CO_3KH, 4H_2O] + MgCl_2.$$

Das Doppelsalz wird durch Waschen (Decken) mit einer Magnesiumbikarbonatlösung von anhaftender Lauge befreit und dann unter Druck bei etwa 140° durch Wasser zerlegt. Hierbei scheidet sich basisches Magnesiumkarbonat in dichtem Zustande ab; Kohlensäure entweicht; die Flüssigkeit, reine Potaschelauge, wird eingedampft, der Rückstand kalzinirt. Nach diesem Verfahren wird ein von Natriumsalzen freies Kaliumkarbonat erhalten, da Chlornatrium auf Magnesiumkarbonat nicht einwirkt.

Chemisch reines Kaliumkarbonat erhält man leicht durch Glühen von Weinstein oder Erhitzen des primären Salzes.

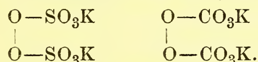
Das käufliche Kaliumkarbonat bildet ein weisses, körniges, an der Luft zerfliessendes Pulver, das gegen 890° schmilzt und in der Glühhitze verdampft. Aus der konzentrirten wässerigen Lösung krystallisirt es mit $1^1/_2$ Molekülen Krystallwasser in monoklinen Säulen; bei 100° verliert es nur $^1/_2$ Mol. Wasser. Die Lösung schmeckt ätzend und reagirt alkalisch. Sie verschluckt Kohlensäure unter Bildung von primärem Kaliumkarbonat (Kaliumbikarbonat):



$$CO_3K_2 + H_2O + CO_2 = 2CO_3KH.$$

Dieses Salz, gewöhnlich doppelt-kohlensaures Kali genannt, krystallisirt leicht und wasserfrei in monoklinen Säulen. Es löst sich in 3—4 Theilen Wasser und reagirt neutral. Beim Erhitzen zersetzt es sich in Kohlensäure, kohlens. Kalium und Wasser. Die Zersetzung des trocknen Salzes beginnt erst bei 110°, während die wässerige Lösung schon beim Verdunsten zerlegt wird. — Kaliumkarbonat findet besonders zur Darstellung des böhmischen oder Krystall-Glases Anwendung.

Durch Elektrolyse von Kaliumkarbonatlösungen, die auf -15^0 gekühlt sind, erhält man nach Constam und v. Hansen an der Anode **Kaliumperkarbonat** $C_2O_6K_2$, überkohlensaures Kalium, als schwach blaustichiges, zerfliessliches Pulver. Es entsteht, entprechend den überschwefelsauren Salzen, durch Vereinigung der Jonen CO_3K, in die das Karbonat neben Kaliumjonen bei dieser Art von Elektrolyse zerfällt. In seinen Eigenschaften ähnelt es den Persulfaten, in sofern es sich beim Erhitzen auf $200-300^0$ rasch in Karbonat und Sauerstoff zersetzt. Aus seiner wässrigen Lösung entwickelt sich schon bei 45^0 Sauerstoff. Es wirkt als kräftiges Oxydationsmittel; viele Farbstoffe werden davon gebleicht. Mit verdünnten Säuren giebt es Wasserstoffsuperoxyd: $C_2O_6K_2 + 2HCl = 2CO_2 + 2KCl + H_2O_2$; ebenso mit Kalilauge: $C_2O_6K_2 + 2KOH = 2CO_3K_2 + H_2O_2$. Blei- und Mangansuperoxyd, Silberoxyd werden durch seine Lösung unter lebhafter Sauerstoffentwicklung reduzirt: $Ag_2O + C_2O_6K_2 = Ag_2 + CO_3K_2 + CO_2 + O_2$. Vergl. S. 110. Der chemische Bau entspricht wohl dem der Persulfate (s. S. 215, 227, 329):



$$\begin{array}{l} O-SO_3K \\ | \\ O-SO_3K \end{array} \qquad \begin{array}{l} O-CO_3K \\ | \\ O-CO_3K. \end{array}$$

Kaliumsilikat, kieselsaures Kalium, auch Kali-Wasserglas genannt, hat keine feste Zusammensetzung und kann nicht krystallisirt erhalten werden. Es entsteht beim Auflösen von Kieselsäure oder amorphem Siliciumdioxyd in Kalilauge und durch Schmelzen von Kieselerde mit Kaliumhydroxyd oder Kaliumkarbonat. Die konzentrirte wässerige Lösung trocknet an der Luft zu einer glasigen, später undurchsichtig werdenden Masse ein, die gepulvert sich in heissem Wasser löst. Kali- (und ebenso das Natron-) Wasserglas findet sehr ausgedehnte technische Verwendung, namentlich in der Kattundruckerei, zur Fixirung von Farben (Stereochromie), zum Feuerfestmachen brennbarer Stoffe, zum sog. Füllen von Seife u. s. w.

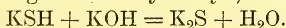
Schwefelverbindungen.

Kaliumhydrosulfid KSH, Kaliumsulfhydrat, wird durch Sättigen von Kalilauge mit Schwefelwasserstoff erhalten:



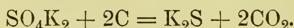
$$KOH + H_2S = KSH + H_2O.$$

Beim Verdunsten seiner Lösung im Vakuum krystallisirt es in farblosen Rhomboëdern von der Zusammensetzung $2KSH + H_2O$, die an der Luft zerfliessen. Gegen 200^0 verliert es das Krystallwasser; bei höherer Temperatur schmilzt es zu einer gelben Flüssigkeit, die beim Erkalten zu einer röthlichen Masse erstarrt. Es reagirt wie Kaliumhydroxyd alkalisch. Fügt man zu seiner Lösung die aequivalente Menge Kaliumhydroxyd, so entsteht Kaliumsulfid:



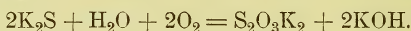
$$KSH + KOH = K_2S + H_2O.$$

Kaliumsulfid K_2S, Schwefelkalium, wird durch mässiges Erhitzen eines Gemenges von Kaliumsulfat und Kohle in dicht verschlossenen Tigeln als lockere Masse erhalten:



$$SO_4K_2 + 2C = K_2S + 2CO_2.$$

Geschmolzen und wieder erstarrt, ist es roth und krystallinisch. Aus der konzentrirten wässerigen Lösung krystallisirt es mit $5H_2O$ in farblosen Prismen, die an der Luft zerfliessen. Die Lösung zieht aus der Luft Sauerstoff an und zersetzt sich dabei in Kaliumhyposulfit und Aetzkali:



$$2K_2S + H_2O + 2O_2 = S_2O_3K_2 + 2KOH.$$

Kaliumhydrosulfid und Kaliumsulfid fällen aus den Lösungen vieler Metallsalze unlösliche Schwefelmetalle. Durch Säuren werden beide unter Entwicklung von Schwefelwasserstoff zersetzt.

Kocht man die wässerige Lösung von Kaliumsulfid mit Schwefel, so bilden sich die **Polysulfide** K_2S_3, K_2S_4 und K_2S_5. Durch Säuren werden die wässerigen Lösungen der Polysulfide unter Entwicklung von Schwefelwasserstoff und Ausscheidung von Schwefel (Schwefelmilch) zersetzt. Die sogenannte Schwefelleber (*Hepar sulfuris, Kal. sulfuratum*), eine leberbraune Masse, die in der Medizin Anwendung findet, wird durch Schmelzen von Kaliumkarbonat mit Schwefel erhalten und besteht aus einem Gemenge von Kaliumtrisulfid mit Kaliumsulfat und -hyposulfit.

In den wässrigen Lösungen von Kalium- und von Natriumsulfid lösen sich einige Schwefelmetalle unter Bildung von Sulfosalzen auf (vgl. S. 256 und 259).

Leitet man über erhitztes Kalium einen Strom trocknen Ammoniaks, so bildet sich Kaliumamid NH_2K, als eine dunkelblaue Flüssigkeit, die zu einer weissen krystallinischen Masse erstarrt. Bei ungefähr 400^0 sublimirt es, bei höherer Temperatur spaltet es sich in die Elemente. Durch Wasser wird es in Kaliumhydroxyd und Ammoniak zersetzt.

Erkennung der Kaliumverbindungen. In allen tritt Kalium als einwerthiges positives Jon auf; fast alle sind in Wasser leicht löslich, mit Ausnahme einiger weniger, die daher auch zur Erkennung und Abscheidung des Kaliums dienen. Fügt man zu der Lösung eines Kaliumsalzes Weinsäure, so erhält man einen krystallinischen Niederschlag von saurem weinsauren Kalium. Platinchlorwasserstoff $PtCl_6H_2$ (salzs. Lösung von Platinchlorid) bringt in

Lösungen von Kaliumsalzen einen gelben, krystallinischen Niederschlag von platinchlorwasserstoffsaurem Kalium (Kaliumchloroplatinat, Kaliumplatinchlorid) $PtCl_6K_2$ hervor, vergl. S. 319. Auch kieselflusssaures Kalium $SiFl_6K_2$ ist schwer löslich und kann desshalb zum Nachweis und zur Bestimmung von Kalium dienen. Bringt man eine Kaliumverbindung in die Flamme einer Spiritus- oder Gaslampe, so färbt sich die Flamme violett. Das Spektrum der Flamme ist durch eine rothe und eine violette Linie gekennzeichnet (vergl. Spektralanalyse).

---

2. Rubidium und Caesium.

Rb = 85,4. Cs = 133.

Rubidium und Caesium sind fast vollkommene Spiegelbilder von Kalium (vgl. S. 321). Sie wurden 1860 von Bunsen und Kirchhoff vermittelst der Spektralanalyse entdeckt. Obgleich nur in sehr geringen Mengen vorkommend, sind sie doch in der Natur weit verbreitet und begleiten das Kalium in vielen Mineralquellen, Salzsoolen und Pflanzenaschen. Das Mineral Lepidolith enthält 0,5% Rubidium; in dem sehr seltenen Pollux, einem Silikat von Aluminium und Caesium, sind gegen 30% Caesiumoxyd enthalten. Auch Stassfurter Karnallit ist Rubidiumhaltig. Das Spektrum des Rubidiums zeichnet sich durch ein rothes und ein violettes Linienpaar aus, das des Caesiums durch zwei sehr scharfe blaue Linien — daher auch die Benennungen dieser Elemente (rubidus, roth; caesius, blaugrau).

Rubidium und Caesium bilden platinchlorwasserstoffsaure Salze ($PtCl_6Rb_2$, $PtCl_6Cs_2$) die noch schwerer löslich sind wie das Kaliumsalz und daher zur Trennung dieser Elemente von Kalium dienen können. Ebenso die Verbindungen $2RbCl,SnCl_4$, $2CsCl,SnCl_4$ und $2SbCl_3,3CsCl$, die ziemlich schwer löslich sind. Die Metalle können durch Zersetzung der geschmolzenen Chloride vermittelst des galvanischen Stromes abgeschieden werden.

Rubidium lässt sich nach Erdmann und Köthner [Ann. Chem. **294** (1897) 58] durch Erhitzen von Aetzrubidium mit Magnesium in einem nahtlosen oder patentgeschweissten, knieförmig gebogenen Eisenrohr in sehr guter Ausbeute darstellen: $2RbOH + 2Mg = 2Rb + 2MgO + H_2$. Man leitet während des Erhitzens trocknen Wasserstoff durch das Rohr; das überdestillirende Rubidium wird unter flüssigem Paraffin aufgefangen. Metallisches Rubidium ist silberweiss, mit einem Stich ins Gelbliche, sein Dampf grünlich blau. Sein spezif. Gew. beträgt 1,52; seine Schmelztemperatur liegt bei 38,5°. In Sauerstoff verwandelt es sich schon bei gewöhnlicher Temperatur in Rubidiumdioxyd RbO_2, dunkelbraune Krystalle, die sich mit Wasser in gelinder Wärme unter Entwicklung von Sauerstoff zu Rubidiumoxydhydrat umsetzen: $2RbO_2 + 2H_2 = 2RbOH + H_2O + O$. In Wasser löst sich das Dioxyd unter Zischen und heftiger Sauerstoffentwicklung; daneben entsteht Wasserstoffsuperoxyd. Das Oxyd RbO ist nicht bekannt. Rubidiumjodid findet jetzt vielfach als Ersatz für Jodkalium in der Medizin Verwendung.

Caesium wird ähnlich wie Rubidium, durch Erhitzen von Caesiumoxydhydrat mit Magnesiumpulver im Wasserstoffstrome gewonnen oder indem man den elektrischen Strom mittelst Elektroden aus Aluminium auf ein Gemenge von Caesiumcyanid mit Baryumcyanid einwirken lässt. Es ist ein silberweisses Metall vom spez. Gew. 1,85, das sich äusserst leicht oxydirt und an der Luft entflammt. Es schmilzt schon bei 26,5° und siedet bei 270°.

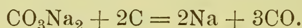
Bemerkenswerth ist eine Reihe von Halogenverbindungen des Caesiums und Rubidiums, die seit 1892 von Wells und Wheeler und von Erdmann dargestellt worden sind. In diesen Verbindungen erscheinen die beiden Metalle drei- und auch fünfwerthig — z. B. $RbClBr_2$, $RbBr_3$, $RbCl_4J$, $CsBr_3$, $CsBr_3J_2$, CsJ_5 —. Das Jodrubidiumtetrachlorid $RbJCl_4$ entsteht beim Einleiten von Chlor in Rubidiumjodidlösung; es krystallisirt in monoklinen gelben Blättchen; in Wasser ist es schwer löslich; seine Lösung wirkt wie ein starkes Oxydationsmittel, löst z. B. Gold und Platin auf. Ob diese Verbindungen wirklich atomistische oder nur Doppelverbindungen sind (z. B. $RbCl.JCl_3$), ist noch unentschieden. Jedenfalls zeichnen sich die Rubidium- und Caesiumhalogenverbindungen vor den entsprechenden Kaliumverbindungen dadurch aus, dass sie mit viel grösserer Leichtigkeit und in zahlreichen Verhältnissen mit anderen Halogenverbindungen Doppelsalze bilden, z. B. auch mit $AsCl_3$, $AsBr_3$, AsJ_3, wovon Kaliumhalogendoppelsalze nicht darstellbar sind.

———

3. Natrium.

$Na = 23,05.$

Natrium ist eines der am häufigsten vorkommenden Elemente. Sein Chlorid findet sich fest als Steinsalz, gelöst im Meerwasser und in vielen Mineral- und Soolquellen; das Nitrat bildet den Chilisalpeter, das Fluorid mit Aluminiumfluorid den grönländischen Kryolith. Metallisches Natrium wurde 1807 von Davy durch Einwirkung eines starken galvanischen Stromes auf geschmolzenes Natriumhydroxyd erhalten. Im Grossen wurde es von 1855 ab (zu Salindres) durch Destillation eines Gemenges von Soda, Steinkohlenpulver und Kalkstein aus eisernen Retorten dargestellt:



$$CO_3Na_2 + 2C = 2Na + 3CO.$$

Wesentlich war der Fortschritt in der Fabrikation, als 1866 Castner in Oldbury-Birmingham statt des Karbonats das Hydroxyd des Natriums durch Kohle reduzirte, die mit fein vertheiltem schwammigen Eisen beschwert war. (Durch metallisches Eisen hatten schon 1808 Gay-Lussac und Thénard das Natronhydrat bei Weissglühhitze reduzirt: $2NaOH + 2Fe = 2Na + 2FeO + H_2$).

Das ergiebigste, aber aus Mangel an Absatz wieder verlassene Verfahren ist das von Netto (1898, Wallsend-Newcastle on Tyne), wonach geschmolzenes Natron über rothglühende, in stehenden eisernen Retorten befindliche Holzkohle fliesst; aus einem oberen Abzugsrohr entweicht beständig Natriumdampf, während aus einem unteren stetig geschmolzene Soda abfliesst: $3NaOH + C = CO_3Na_2 + Na + H_3$.

Die Natriumdämpfe werden in flachen eisernen Vorlagen verdichtet; das verflüssigte Natrium fängt man unter Steinöl auf.

Nach Castner und Kellner lässt sich Natrium durch Elektrolyse von Chlornatriumlösung unter Anwendung von Quecksilber als Anode gewinnen; aus dem entstehenden Amalgam wird das Quecksilber abdestillirt.

Nach Grabau kann auch geschmolzenes Chlornatrium elektrolysirt werden, wenn dessen Schmelzpunkt durch Zusatz von Chlorkalium und Chlorstrontium erniedrigt wird. Natrium entweicht hierbei dampfförmig.

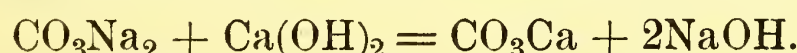
Im Kleinen lässt sich Natrium sehr leicht durch Erhitzen von Natriumsuperoxyd mit frisch geglühter Holzkohle darstellen: $3Na_2O_2 + 2C = Na_2 + 2Na_2CO_3$. An Stelle von Kohle kann man auch Calciumkarbid anwenden: $7Na_2O_2 + 2CaC_2 = 2CaO + 4Na_2CO_3 + 3Na_2$. In beiden Fällen verläuft die Einwirkung sehr lebhaft.

Natrium ist seinen äusseren Eigenschaften nach dem Kalium sehr ähnlich. Es schmilzt bei 95,6^0, siedet bei 742^0 unter Verwandlung in einen farblosen Dampf, der an der Luft mit gelber Flamme brennt. Es oxydirt sich leicht an der Luft und zersetzt Wasser schon in der Kälte, obgleich weniger lebhaft als Kalium. Wirft man ein Stückchen Natrium auf Wasser, so schwimmt es mit kreisender Bewegung auf der Oberfläche; der entwickelte Wasserstoff wird jedoch nicht entzündet. Verhindert man aber die Bewegung des Natriums, indem man es auf einer Stelle festhält, so erreicht die freiwerdende Wärme die Entzündungstemperatur des Wasserstoffs und es tritt, wie beim Kalium, eine Flamme auf (s. S. 29).

Natriumoxyd Na_2O ist nicht mit Sicherheit bekannt.

Natriumsuperoxyd Na_2O_2 wird neuerdings als Bleichmittel in den Handel gebracht. Man stellt es durch Erhitzen von Natrium in einem Strome trockener Luft unter Anwendung von Aluminiumgefässen und Temperaturen unter 300^0 dar. Es ist ein gelblich-weisses Pulver, das schwerer wie Aetznatron schmilzt und erst bei hoher Temperatur Sauerstoff abgiebt. Mit Wasser zersetzt es sich zu Aetznatron und Sauerstoff, der unter Aufkochen entweicht. Mit Eiswasser dagegen liefert es eine Lösung, die neben Natronhydrat Wasserstoffsuperoxyd enthält. Bei vorsichtigem Verdunsten krystallisiren daraus Hydrate von Natriumsuperoxyd. Durch wasserfreie Säuren und auch durch Alkohol scheint es unter Bildung eines eigenthümlichen Hydrats zersetzt zu werden: $Na_2O_2 + HCl = NaCl + NaO_2H$, dem vielleicht die Formel Na_O_O_H zukommt. Auf viele organische Stoffe wirkt Natriumsuperoxyd unter Feuererscheinung und Abscheidung von Kohle. In der Glühhitze ist es allen anderen Oxydationsmitteln an kraftvoller Wirkung überlegen (1 Th. des betr. Stoffes, 2 Th. Soda, 4 Th. Natriumsuperoxyd).

Natriumhydroxyd NaOH, Natronhydrat oder Aetznatron, wird ähnlich wie Kaliumhydroxyd durch Kochen einer Lösung von Natriumkarbonat mit Calciumhydroxyd erhalten:



$$CO_3Na_2 + Ca(OH)_2 = CO_3Ca + 2NaOH.$$

Man gewinnt es auch bei der Sodafabrikation, indem man der

Sodaschmelze etwas mehr Kohle zufügt; oder durch Elektrolyse von Chlornatrium (vgl. S. 343 und 345).

Geschmolzenes und wieder erstarrtes Natriumhydroxyd bildet eine weisse strahlig krystallinische Masse, die dem Aetzkali gleicht. An der Luft zieht es Wasser an, wird feucht und bedeckt sich durch Kohlensäureaufnahme mit einer weissen Schicht von Natriumkarbonat (Aetzkali zerfliesst an der Luft vollständig, da Kaliumkarbonat ebenfalls zerfliesslich ist). Die wässerige Lösung, Natronlauge genannt, gleicht der Kalilauge. Aus der konzentrirten Lösung scheiden sich bei 0^0 Krystalle ($NaOH + 3^1/_2H_2O$) aus, die bei 6^0 schmelzen.

Chlornatrium NaCl, Kochsalz, ist in der Natur sehr verbreitet. Es findet sich fast überall im Erdboden und in den natürlichen Wässern; im Meerwasser ist es zu 2,7—3,2 Prozenten enthalten. Als Steinsalz bildet es in vielen Gegenden mächtige Ablagerungen — so namentlich bei Stassfurt und bei Wieliczka in Galizien (vergl. S. 325).

Aus Meerwasser wird Chlornatrium in warmen Gegenden, wie den Küsten des Mittelländischen Meeres, folgendermaassen gewonnen. Man lässt Meerwasser zur Zeit der Flut in weite flache Bassins, sog. Salzgärten, fliessen und darin durch die Sonnenwärme verdunsten; die Gewinnung ist daher auf die warme Jahreszeit beschränkt. Während des Eindunstens scheidet sich zuerst fast reines Chlornatrium aus, das gesondert gesammelt wird; später krystallisirt ein Gemenge von Chlornatrium und Magnesiumsulfat, zuletzt setzen sich Chlorkalium, Chlormagnesium und andere Salze, darunter auch Bromide und Jodide ab, deren Trennung mancherorts besonders betrieben wird. In kalten Gegenden, so in Norwegen und am Weissen Meer, benutzt man die Winterkälte, um Salz aus dem Meere zu gewinnen. Beim Gefrieren von Meerwasser wie von anderen Lösungen scheidet sich fast reines Eis aus; die nicht gefrorene stärker gewordene Chlornatriumlösung wird versotten.

Das Steinsalz wird entweder hüttenmännisch oder, wenn seine Lager wenig mächtig und mit anderen Gesteinsarten durchsetzt sind, durch Auslaugen gewonnen. In natürliche Höhlungen oder in Bohrlöcher lässt man Wasser einfliessen und sich mit Kochsalz sättigen; die so erzeugte Salzsoole wird ausgepumpt und weiter verarbeitet. An vielen Orten, so in Reichenhall in Bayern, entspringen der Erde Salz- oder Soolquellen. Die nicht gesättigten Soolen werden auf sog. „Gradirhäusern“ eingedunstet — langen und hohen Gerüsten, die mit Dornenreisig gefüllt sind, worüber die Lauge langsam herunterfliesst; die stärker gewordene Soole wird in Flammenöfen eingedampft und liefert dabei das Sudsalz.

Chlornatrium krystallisirt aus Wasser in durchsichtigen Würfeln vom spezif. Gew. 2,13, die sich zuweilen zu hohlen vierseitigen Pyramiden zusammenlegen. Es schmilzt bei 815^0 und ver-

dampft in der Weissglut. In heissem Wasser ist es nicht viel löslicher als in kaltem; 100 Theile Wasser lösen bei 0° 36 Theile, bei 100° 39 Theile Kochsalz. 100 Theile gesättigte Lösung enthalten daher rund 26 Theile Chlornatrium. Kühlt man die gesättigte Lösung unter — 10° ab, so scheiden sich grosse monokline Tafeln von der Zusammensetzung $NaCl + 2H_2O$ aus, die bei 0° das Wasser verlieren und in Würfel zerfallen.

Gewöhnliches Kochsalz enthält meistens eine geringe Menge von Magnesiumsalzen und wird deshalb an der Luft feucht: reines Chlornatrium ist nicht hygroskopisch. Beim Erhitzen verknistern die Kochsalz-Krystalle, indem mechanisch eingeschlossenes Wasser entweicht.

Bromnatrium und **Jodnatrium** krystallisiren aus wässerigen Lösungen bei gewöhnlicher Temperatur mit 2 Molekülen Wasser, das sie bei 30° wieder verlieren; über 30° scheiden sie sich wasserfrei in Würfeln aus. Bromnatrium schmilzt bei 760°, Jodnatrium gegen 690°; das erste ist in Alkohol schwer, das zweite leicht löslich.

Natriumchlorat ClO_3Na und **Natriumhyperchlorat** ClO_4Na sind in Wasser viel leichter löslich, als die entsprechenden Kaliumsalze.

Natriumjodat JO_3Na, ähnlich wie Kaliumjodat zu erhalten, krystallisirt bei gewöhnlicher Temperatur mit 3 Mol. Wasser in seideglänzenden Nadeln. Es findet sich im Chilesalpeter. Leitet man durch die erwärmte Lösung von Natriumjodat in Natronlauge Chlorgas, so krystallisirt beim Erkalten das Hyperjodat $JO\left\{\begin{matrix}(ONa)_2\\(OH)_3\end{matrix}\right.$ (vgl. S. 207) aus, das durch Auflösen in Salpetersäure in das normale Salz $JO_4Na + 3H_2O$ übergeführt werden kann.

Natriumsulfat SO_4Na_2, schwefelsaures Natrium *(Natrium sulfuricum)*, krystallisirt bei gewöhnlicher Temperatur mit 10 Mol. Krystallwasser und heisst dann Glaubersalz (*Sal mirabile Glauberi)*. Natriumsulfat findet sich in vielen Mineralwässern; theils krystallwasserhaltig, theils wasserfrei findet es sich namentlich in Spanien in grossen Ablagerungen. Man erhält es nebenher bei der Gewinnung von Chlornatrium aus Meerwasser und Salzsoolen. In grossen Mengen wird es bei der Sodadarstellung nach Le Blanc durch Erhitzen von Chlornatrium mit Schwefelsäure dargestellt (s. S. 53):



$$2NaCl + SO_4H_2 = SO_4Na_2 + 2HCl.$$

Ferner wird es nach Hargreaves durch Leiten von Schwefeldioxyd, Luft und Wasserdampf über stark erhitztes Chlornatrium gewonnen:



$$2NaCl + SO_2 + O + H_2O = SO_4Na_2 + 2HCl.$$

In neuerer Zeit wird Natriumsulfat auch durch Umsetzung von Chlornatrium mit Magnesiumsulfat bei Winterkälte erhalten,

ein Verfahren, das namentlich in Stassfurt, wo grosse Mengen von Magnesiumsulfat (Kieserit) vorkommen, ausgeführt wird:



$$2NaCl + SO_4Mg = MgCl_2 + SO_4Na_2.$$

Natriumsulfat krystallisirt bei gewöhnlicher Temperatur mit 10 Mol. Wasser in grossen, farblosen, monoklinen Prismen, die an der Luft verwittern und in ein weisses Pulver zerfallen.

Das Salz $SO_4Na_2 + 10H_2O$ ist nur bei Temperaturen unter 34⁰ beständig; bei 34⁰ schmilzt es, indem es sich in eine gesättigte Lösung und das wasserfreie Salz Na_2SO_4 sondert. Das wasserfreie Salz schmilzt bei ungef. 886⁰.

Hieraus erklärt sich die auffallende Aenderung, die die Löslichkeit von Glaubersalz in Wasser bei 34⁰ erleidet. Im Allgemeinen ändert sich die Löslichkeit eines Stoffes in Wasser mit der Temperatur nicht plötzlich, sondern allmählich; eine plötzliche Aenderung der Löslichkeit ist mit einer Zustandänderung des sich lösenden Stoffes verbunden. Dies trifft auch bei Glaubersalz zu. 100 Theile Wasser lösen bei 0⁰ 12 Theile, bei 18⁰ 48 Theile, bei 25⁰ 100 Theile, bei 30⁰ 200 Theile, bei 34⁰ 354 Theile des Salzes $SO_4Na_2 + 10H_2O$: von nun an nimmt die Löslichkeit ab: bei 50⁰ lösen 100 Theile Wasser nur 263, bei 100⁰ 238 Theile des Salzes. Dies erklärt sich daraus, dass bis 34⁰ die Löslichkeit sich auf das Salz $SO_4Na_2, 10H_2O$ bezieht; von dieser Temperatur ab kann dieses Salz nicht mehr bestehen; die Löslichkeit bezieht sich nun auf das wasserfreie Salz, welches sich als Bodenkörper in kleinen rhombischen Pyramiden ausscheidet, wenn die bei 34⁰ gesättigte Lösung des wasserhaltigen Salzes höher erhitzt wird.

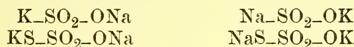
Lässt man die bei 34⁰ gesättigte Lösung von Glaubersalz bis zur gewöhnlichen Temperatur und selbst noch weiter erkalten, so findet nicht die geringste Krystallausscheidung statt, trotzdem das Salz bei niedrigeren Temperaturen bedeutend weniger löslich ist, als bei 34⁰. Derartige übersättigte Lösungen bilden auch viele andere Salze, obgleich weniger auffällig als das Glaubersalz. Man kann die übersättigte Lösung des Glaubersalzes schwenken und schütteln, ohne dass Krystallisation erfolgt. Wenn man aber in die Lösung einen Glasstab oder einen anderen festen Körper eintaucht, so erstarrt die ganze Masse plötzlich zu einem Krystallbrei von Glaubersalz. Aehnlich wirken auch die in der Luft schwebenden Staubtheilchen; man muss daher, um eine übersättigte Lösung zu erhalten, das Gefäss mit einem Kork- oder Baumwollstopfen schliessen. Da nur feste Körper, die an der Luft gelegen haben und nicht besonders gereinigt worden sind, die Krystallisation von übersättigten Glaubersalzlösungen verursachen und da andrerseits dies nur durch Glaubersalzkrystalle geschieht, so muss man schliessen, dass solche überall in der Luft vorhanden sind.

Uebersättigte Glaubersalzlösungen erwärmen sich stark, wenn sie krystallisiren. Dies beruht darauf, dass jeder Körper im flüssigen Zustande eine grössere latente Wärme besitzt, als im festen. Bei 10⁰ scheiden sich zuweilen aus übersättigten Glaubersalzlösungen durchsichtige Krystalle von der Zusammensetzung $SO_4Na_2 + 7H_2O$ aus, die sehr leicht in wasserfreies Natriumsulfat und Glaubersalz zerfallen.

Glaubersalz wird als Abführmittel gebraucht; in der Technik findet es namentlich zur Glasbereitung und zur Darstellung von Soda ausgedehnte Verwendung.

Primäres oder saures Natriumsulfat SO_4NaH, saures schwefelsaures Natrium, wird durch Einwirkung von Schwefelsäure auf neutrales Salz oder auf Chlornatrium erhalten ($NaCl + SO_4H_2 = SO_4NaH + HCl$). Es krystallisirt bei gewöhnlicher Temperatur mit 1 Mol. Wasser und verhält sich ähnlich wie das Kaliumsalz.

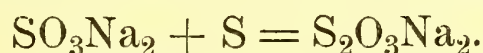
Natriumsalze der schwefligen Säure werden durch Einleiten von Schwefeldioxyd in Lösungen von Natriumhydroxyd oder Natriumkarbonat erhalten. Das **sekundäre Sulfit** SO_3Na_2 krystallisirt bei gewöhnlicher Temperatur mit $7H_2O$; bei Anwesenheit von Natriumhydroxyd, oder aus warmen Lösungen scheidet es sich wasserfrei aus. Das **primäre Sulfit** SO_3NaH bildet kleine leicht lösliche Prismen, giebt an der Luft Schwefeldioxyd ab und oxydirt sich zu Natriumsulfat. Nach Schwicker liefert es bei der Neutralisation mit kohlensaurem Kalium gelbe, undeutliche Krystalle eines **Natriumkaliumsulfits** $SO_3NaK + H_2O$. Aus dem primären Kaliumsulfit entsteht dagegen bei Neutralisation mit Soda ein Salz $SO_3NaK + 2H_2O$ in harten, gelblichen Krystallen, das mit organischen Jodiden andere Verbindungen liefert, wie das erste, mit diesem also — abgesehen vom Krystallwasser — isomer ist. Durch Aufnahme von Schwefel bilden sich aus ihnen auch zwei isomere Natriumkaliumhyposulfite S_2O_3NaK. Der chemische Bau dieser Salze würde durch nachfolgende Formeln auszudrücken sein:



$$K\text{-}SO_2\text{-}ONa \qquad Na\text{-}SO_2\text{-}OK$$
$$KS\text{-}SO_2\text{-}ONa \qquad NaS\text{-}SO_2\text{-}OK$$

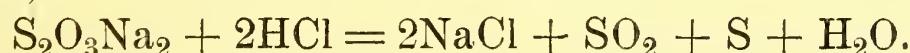
[Berl. Ber. (1889) **22**, 1728; vergl. S. 212 u. 227].

Natriumhyposulfit $S_2O_3Na_2$, **Natriumthiosulfat**, unterschwefligsaures Natrium (s. S. 226) wird durch Kochen der wässerigen Lösung von neutralem Natriumsulfit mit Schwefelblumen dargestellt:



$$SO_3Na_2 + S = S_2O_3Na_2.$$

Im Grossen gewinnt man es auch aus Sodarückständen (v. d.). Es krystallisirt mit $5H_2O$ in grossen monoklinen Prismen, löst sich sehr leicht in Wasser und wird an der Luft feucht. Bei 56° schmilzt es im Krystallwasser, verliert bis 100° alles Wasser und zersetzt sich bei noch höherer Temperatur in Natriumsulfat und fünffach Schwefelnatrium Na_2S_5; erhitzt man das trockene Salz an der Luft, so verbrennt der Schwefel des Polysulfids mit bläulicher Flamme. Die wässerige Lösung wird durch Säuren unter Entwicklung von Schwefeldioxyd und Fällung von Schwefel zersetzt (vergl. S. 226):



$$S_2O_3Na_2 + 2HCl = 2NaCl + SO_2 + S + H_2O.$$

Wie Natriumsulfat vermag es leicht übersättigte Lösungen zu bilden. Natriumhyposulfit dient als starkes Reduktionsmittel;

es führt Chlor, Brom und Jod in die entsprechenden Haloïdsalze über. Die Lösung von Jod wird daher durch Natriumhyposulfit sogleich unter Bildung von tetrathionsaurem Natrium entfärbt (s. S. 228). Chlor wirkt anders: es bilden sich Chlornatrium und Schwefelsäure. Auf dieser Reaktion beruht auch die Anwendung des Natriumhyposulfits als Antichlor bei der Chlorbleiche, um überschüssiges Chlor, das die Gewebe zerstören würde, zu entfernen. In Folge seiner Eigenschaft, die Halogenverbindungen des Silbers zu lösen, findet es in der Photographie Anwendung.

Natriumkarbonat oder **Soda** CO_3Na_2, kohlensaures Natrium. Dieses für die Technik ausserordentlich wichtige Salz wird I) als natürliche Soda, II) aus Pflanzenaschen, III) auf chemischem Wege gewonnen.

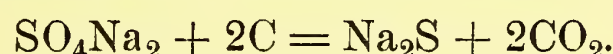
I) Natürliche Soda wittert aus vulkanischen Gesteinen aus; ebenso aus dem Erdboden in einigen Gegenden Ungarns, Asiens, Afrikas während der heissen Jahreszeit. Sie findet sich als Bestandtheil vieler Mineralquellen, z. B. der Karlsbader, und in den sog. Natronsee'n Aegyptens, Zentralafrika's, der Ebenen längs des kaspischen und des schwarzen Meeres, Kaliforniens und auch Deutsch-Ostafrika's. Aus diesen See'n setzt sich ein Salz von der Formel $CO_3Na_2 + CO_3NaH + 2H_2O$, das vierdrittel kohlensaure Natron ab, das in Aegypten Tro_Na, in Kolumbien Urao genannt wird. Hohe wirthschaftliche Bedeutung besitzt nur das Vorkommen von Owen's Lake, Inyo County, Kalif., aus dessen Wasser ganz ausserordentlich grosse Mengen recht reiner Soda durch einfache Krystallisation gewonnen werden können.

II) Soda aus Pflanzenasche. Vor Ausbildung des Le Blanc'schen Verfahrens (s. u.) wurde der grösste Theil der Soda aus Asche von See- und Strandpflanzen (Chenopodium, Salsola, Atriplex, Salicornia u. a.) dargestellt; diese nehmen aus dem Meere oder dem Boden vorwiegend Natriumsalze auf, während die Landpflanzen Kaliumsalze bevorzugen, weshalb in deren Asche Kaliumkarbonat enthalten ist. Besonders in Südfrankreich und in Spanien wurden und werden auch noch zu diesem Zwecke Strandpflanzen angebaut [Barilla- oder Alicantesoda, Spanien; Salicor von Narbonne; Blanquette von Aigues-mortes; aus Tangen: Varecsoda in der Bretagne und Normandie; Kelp in Grossbritannien]. Die spanische Soda war durch hohen Gehalt an Natriumkarbonat ausgezeichnet und beherrschte den Markt lange Zeit hindurch völlig. Jetzt besitzt die Soda aus Pflanzenasche nur noch örtliche Bedeutung.

III) Auf chemischem Wege wird die Soda fast ausschliesslich aus Chlornatrium dargestellt. Folgende Verfahren kommen

in Betracht: 1) das 1794 von Le Blanc aufgefundene, 2) das seit 1866 eingeführte Ammoniaksodaverfahren, 3) das der neuesten Zeit angehörende elektrolytische. Diesen schliesst sich an 4) das Kryolithsodaverfahren.

1) Nach dem Le Blanc'schen Verfahren wird zunächst Chlornatrium durch Erhitzen mit Schwefelsäure in Natriumsulfat verwandelt (Seite 53, 339). Das trockene Natriumsulfat wird dann mit Kohle und Kalkstein oder Kreide (Calciumkarbonat) gemengt und in Flammenöfen geglüht. Bei der hierbei stattfindenden Umsetzung lassen sich zwei Hauptphasen unterscheiden. Zuerst reduzirt die Kohle das Natriumsulfat zu Schwefelnatrium:



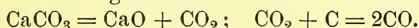
$$SO_4Na_2 + 2C = Na_2S + 2CO_2.$$

Das Schwefelnatrium setzt sich dann mit dem Calciumkarbonat zu Schwefelcalcium und kohlensaurem Natrium um:



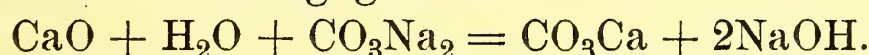
$$Na_2S + CaCO_3 = CaS + CO_3Na_2.$$

Zugleich wird durch die hohe Temperatur ein Theil des Calciumkarbonats zu Calciumoxyd und Kohlendioxyd zersetzt: das Kohlendioxyd wird durch die glühenden Kohlen zu Kohlenoxyd reduzirt:



$$CaCO_3 = CaO + CO_2; \quad CO_2 + C = 2CO.$$

Das Auftreten der blauen Kohlenoxydflammen, der sog. Kerzen, bezeichnet das Ende der Einwirkung. Durch die Sodaschmelze, die neuerdings in sog. Revolveröfen mit drehbaren Zylindern ausgeführt wird, erhält man daher im Wesentlichen Natriumkarbonat und Calciumsulfid, gemengt mit wechselnden Mengen von Calciumkarbonat, Aetzkalk und fremden Stoffen. Dieses geschmolzene Gemenge wird als Rohsoda bezeichnet. Die Rohsoda wird in besonders gebauten Apparaten mit kaltem Wasser systematisch ausgelaugt. Hierbei bleiben Calciumsulfid, Calciumkarbonat und ein Theil der fremden Körper zurück — der Sodarückstand. Während des Auslaugens wirkt der in der Rohsoda enthaltene Aetzkalk zum Theil auf das kohlensaure Natrium unter Vermittlung von Wasser ein; hierdurch bildet sich kohlensaures Calcium und Natronhydrat, das mit der Soda in Lösung geht:



$$CaO + H_2O + CO_3Na_2 = CO_3Ca + 2NaOH.$$

[Indem man der Sodaschmelze von Anfang an mehr Kohle zusetzt, stark erhitzt und die Rohsoda mit heissem Wasser auszieht, kann nach dem Le Blanc-Verfahren vorwiegend Natron dargestellt werden.] Beim Eindampfen der Lösung scheidet sich aus der heissen Flüssigkeit Soda als krystallinisches Pulver (Sodamehl $Na_2CO_3 + H_2O$) ab; es wird aus der Flüssigkeit entfernt, während neue Lauge hinzufliesst u. s. f. In der Mutterlauge, der sog. Rothlauge, ist schliess-

lich vorzugsweise Aetznatron und Schwefelnatrium enthalten. Das Sodamehl wird durch Schleudern von der Mutterlauge befreit, getrocknet und kalzinirt — kalzinirte Soda. Zur weiteren Reinigung wird es aus Wasser umkrystallisirt; es scheiden sich grosse durchsichtige Krystalle von der Formel $CO_3Na_2 + 10H_2O$ aus — krystallisirte Soda.

Die Nebenerzeugnisse und Abfälle der Sodadarstellung — Salzsäure und Sodarückstände — müssen von den Fabriken, um den Wettbewerb bestehen zu können, möglichst vollständig ausgewerthet werden. Zu dem Zwecke wird die Salzsäure nach den S. 42 u. 43 erwähnten Verfahren in Chlor bez. in Bleichkalk (s. d.) übergeführt, und aus den Sodarückständen der Schwefel auf verschiedene Weise in nutzbarer Form abgeschieden. Neuerdings zersetzt man nach dem Verfahren von Chance-Claus die frischen Sodarückstände durch Kohlensäure: $CaS + H_2O + CO_2 = CaCO_3 + H_2S$ und verbrennt den hierbei entwickelten Schwefelwasserstoff entweder unter beschränkter Luftzufuhr, wobei sich Schwefel abscheidet: $H_2S + O = H_2O + S$, oder durch überschüssige Luft, wobei schweflige Säure entsteht: $H_2S + 3O = H_2O + SO_2$; die schweflige Säure wird in die Bleikammer geleitet (s. S. 216). Auf diese Weise werden jährlich etwa 70000 Tonnen (zu 1000 kg) Schwefel wiedergewonnen (regenerirter Schwefel).

2) Das Ammoniaksodaverfahren beruht auf der Umsetzung einer konz. Lösung von Chlornatrium mit primärem Ammoniumkarbonat zu Chlorammonium und primärem Natriumkarbonat:



$$NaCl + CO_3(NH_4)H = CO_3NaH + NH_4Cl.$$

Die Umsetzung erfolgt schon bei gewöhnlicher Temperatur; das in Wasser schwer lösliche saure kohlensaure Natrium scheidet sich aus und wird durch Erhitzen in Soda verwandelt: $2CO_3NaH = CO_3Na_2 + CO_2 + H_2O$. Das Chlorammonium bleibt in Lösung; durch Kalk wird aus ihm wieder Ammoniak zurückgewonnen. In der Technik leitet man in eine mit Ammoniak gesättigte konz. Kochsalzlösung Kohlensäure unter Druck ein:



$$NaCl + NH_3 + CO_2 + H_2O = NH_4Cl + NaHCO_3,$$

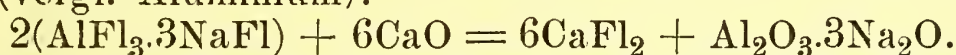
wobei man die Temperatur nicht über 40^0 steigen lässt. Die Kohlensäure stellt man durch Brennen von Kalkstein her; beim Erhitzen des Bikarbonats erhält man sie zur Hälfte wieder. Der aus dem Kalkstein erbrannte Kalk wird zur Gewinnung von Ammoniak aus Chlorammonium verwendet. Die Rohstoffe der Ammoniaksodafabrik sind demnach Kochsalz und Kalkstein, die unter Vermittlung von Ammoniaksalzen in Soda und Calciumchlorid (s. S. 43) umgesetzt werden*). Die apparat-technischen Schwierigkeiten, die der Ausbreitung dieses chemisch sehr einfachen Verfahrens entgegen stan-

*) An Stelle von Kalkstein und Kalk wird auch Magnesit und Magnesia verwendet.

den, sind seit 1866 besonders durch E. Solvay völlig überwunden worden, so dass gegenwärtig die Erzeugung von Le Blanc-Soda immer mehr und mehr zurückgeht; nur in England behauptet dieselbe noch immer den ersten Platz.

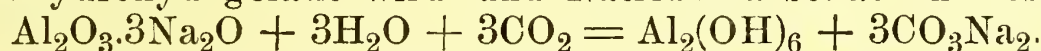
3) Nachdem das seit einem Jahrhundert geübte und fortwährend vervollkommnete Le Blanc'sche Verfahren durch den Ammoniaksodaprozess einen grossen Theil seiner Bedeutung verloren hat, entsteht auch diesem in der neuesten Zeit ein gefährlicher Nebenbuhler in der elektrolytischen Gewinnung von Aetzalkalien, Alkalikarbonaten, Chlor und Kaliumchlorat (vergl. S. 324). Eine wässrige Kochsalzlösung liefert bei der Elektrolyse an der Anode Chlor, an der Kathode Natrium, das sich mit Wasser sofort zu Wasserstoff und Aetznatron umsetzt. Das freie Chlor würde mit dem Aetznatron Chlornatrium und unterchlorigsaures oder chlorsaures Salz bilden (s. S. 200 u. 202), wenn nicht die Kathoden- und Anodenflüssigkeit durch eine poröse Scheidewand getrennt wären. In dem Bau dieser Scheidewand, ferner darin, dass es keinen Stoff giebt, der nicht allmählich, wenn er hierbei als Anode dient, zerstört wird, lagen Schwierigkeiten für die technische Verwendung dieses Prozesses, die indessen jetzt in der Hauptsache überwunden sind. Das Natron wird entweder als solches gewonnen oder durch Zuleiten von Kohlensäure als schwer lösliches Natriumbikarbonat abgeschieden. Das Chlor kommt verflüssigt in den Handel oder wird auf Chlorkalk verarbeitet.

4) Auch aus dem Mineral Kryolith, einer Verbindung von Fluoraluminium mit Fluornatrium $AlFl_3.3NaFl$, die in Grönland in grossen Ablagerungen vorkommt, wird Soda gewonnen. Gepulverter Kryolith wird mit gebranntem Kalk (oder mit Kreide) innig gemengt und geglüht: es bilden sich unlösliches Fluorcalcium und eine in Wasser leicht lösliche Verbindung von Aluminiumoxyd mit Natriumoxyd, die Natriumaluminat genannt wird (vergl. Aluminium):



$$2(AlFl_3.3NaFl) + 6CaO = 6CaFl_2 + Al_2O_3.3Na_2O.$$

Die Masse wird mit Wasser ausgelaugt und durch die Lösung Kohlendioxyd, das beim Brennen des Kalkes gewonnen wird, geleitet, wobei Aluminiumhydroxyd gefällt wird und Natriumkarbonat in Lösung bleibt:



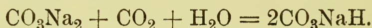
$$Al_2O_3.3Na_2O + 3H_2O + 3CO_2 = Al_2(OH)_6 + 3CO_3Na_2.$$

In Europa hat die Gewinnung von Soda und Thonerde aus Kryolith fast ganz aufgehört; von Bedeutung ist sie noch für Nordamerika und für Dänemark insofern, als aus einem ungemein reichen Kryolithlager von Jvigtut am Arksukfjörd in Grönland, das dem dänischen Fiskus gehört, Nordamerika mit diesem Mineral versehen wird. Das Calciumfluorid findet dort in der Glas- und Porzellanindustrie Verwendung; das Aluminiumoxyd wird auf Alaun, Sulfat oder Metall verarbeitet.

Natriumkarbonat krystallisirt bei gewöhnlicher Temperatur mit 10 Mol. Wasser ($CO_3Na_2 + 10H_2O$) in grossen monoklinen Prismen, die an der Luft verwittern und in ein weisses Pulver zerfallen. Es schmilzt bei 50^0 in seinem Krystallwasser, bei weiterem Erhitzen scheidet sich ein pulveriges Hydrat $CO_3Na_2 + 2H_2O$ aus, das in trockener Luft 1 Mol. H_2O und bei 100^0 alles Wasser verliert. Bei $30-50^0$ krystallisiren aus der wässerigen Lösung rhombische Prismen von der Zusammensetzung $CO_3Na_2 + 7H_2O$. Das

wasserfreie Salz zieht aus der Luft Wasser an, jedoch ohne zu zerfliessen. Bei 850° schmilzt es; erst bei sehr hoher Temperatur verflüchtigt es sich. 100 Theile Wasser lösen bei 0° 7 Theile, bei 38° 52 Theile wasserfreies Salz. Bei höheren Temperaturen ist die Löslichkeit wie beim Natriumsulfat geringer. Natriumkarbonat reagirt stark alkalisch; Säuren entwickeln aus ihm Kohlendioxydgas.

Primäres Natriumkarbonat CO_3NaH, gewöhnlich doppelt kohlensaures Natron oder *Natrium bicarbonicum* genannt, entsteht durch Einwirkung von Kohlendioxyd auf wasserhaltiges sekundäres Natriumkarbonat:



$$CO_3Na_2 + CO_2 + H_2O = 2CO_3NaH.$$

Es krystallisirt wasserfrei in kleinen monoklinen Tafeln, löst sich bei gewöhnlicher Temperatur in 10—11 Theilen Wasser und reagirt nur schwach alkalisch. Beim Erhitzen und beim Kochen der Lösung geht es unter Verlust von Kohlendioxyd in sekundäres Karbonat über. Das trockene Salz wird schon unter 100° rasch zersetzt. Beim raschen Eindampfen der Lösung scheiden sich kleine monokline Prismen des sogenannten anderthalbfach-kohlensauren Natriums $CO_3Na_2 + 2CO_3NaH + 2H_2O$ ab. Das Salz aus den Natronsee'n Ungarns und Aegyptens hat die Zusammensetzung $CO_3Na_2 + CO_3NaH + 2H_2O$ (s. S. 342).

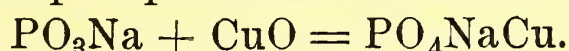
Natriumnitrat NO_3Na, salpetersaures Natrium, **Chilesalpeter**, findet sich in mächtigen Ablagerungen in Chile. Die Salpetererde enthält 15—65 vom Hundert Natriumnitrat, daneben Chlornatrium, wenig Kaliumnitrat, -perchlorat und Natriumjodat (s. S. 48 u. 203). Die Erde wird mit kochendem Wasser ausgelaugt; beim Erkalten der Lösung scheidet sich Rohsalpeter aus; seine Reinigung geschieht durch Umkrystallisiren. Natriumnitrat krystallisirt in Rhomboëdern, die dem Würfel nahe stehen, und heisst daher auch „kubischer" Salpeter im Gegensatze zu dem „prismatischen" Kalisalpeter. Schmilzt gegen 318°; in Wasser etwas leichter löslich als Kalisalpeter. An der Luft zieht es Feuchtigkeit an und ist daher zur Schiesspulverbereitung nicht geeignet. Im Uebrigen verhält es sich dem Kaliumnitrat ähnlich. Es dient hauptsächlich zur Darstellung von Salpetersäure und von Kalisalpeter (S. 330).

Natriumnitrit NO_2Na, salpetrigsaures Natrium, wird ähnlich wie Kaliumnitrit (S. 331) durch Erhitzen von Natriumnitrat und Blei, Eisen oder Graphit gewonnen. Es krystallisirt leichter als Kaliumnitrit und zerfliesst nicht an der Luft. In den Handel kommt es geschmolzen oder in Form kleiner, farbloser Krystalle mit einem Gehalt von 93—98 % NO_2Na; in den Farbgewerben wird es zur Darstellung der wichtigen Azoverbindungen gebraucht.

Natriumphosphate. Die Natriumsalze der Phosphorsäure sind weniger löslich und krystallisiren besser als die Kaliumsalze. Trinatriumphosphat PO_4Na_3, durch Sättigen von 1 Mol. Phosphorsäure mit 3 Mol. Natriumhydroxyd erhalten, krystallisirt mit 12 Mol. Wasser in sechsseitigen Prismen. Es reagirt stark alkalisch, verschluckt an der Luft Kohlendioxyd und verwandelt sich in das sekundäre Salz.

Dinatriumphosphat PO_4Na_2H ist von den Natriumphosphaten am beständigsten und wird daher gewöhnlich gebraucht (gew. phosphors. Natrium). Man gewinnt es durch Versetzen von Phosphorsäure mit Natronlauge bis zur schwach alkalischen Reaktion, oder, im Grossen, durch Zersetzen von Knochenasche (Tricalciumphosphat) mit der entsprechenden Menge Schwefelsäure und Fällen des Kalks aus dem Dicalciumphosphat mit Soda. Es krystallisirt bei gewöhnlicher Temperatur mit $12H_2O$ in grossen monoklinen Prismen, die an der Luft schnell verwittern. Aus Lösungen, die über 30^0 warm sind, scheidet es sich mit $7H_2O$ in nicht verwitternden Krystallen aus. Es löst sich in 4 bis 5 Theilen Wasser und reagirt schwach alkalisch. Beim Erhitzen verliert es Wasser, schmilzt gegen 300^0 und verwandelt sich in Natriumpyrophosphat $P_2O_7Na_4$, das mit $10H_2O$ krystallisirt und beim Kochen mit Salpetersäure in primäres Natriumphosphat übergeht.

Das primäre oder Mononatriumphosphat PO_4NaH_2 krystallisirt mit 1 Mol. Wasser; es reagirt schwach sauer. Bei 100^0 verliert es sein Krystallwasser; bei 200^0 geht es in Dinatriumpyrophosphat $P_2O_7Na_2H_2$ über, das bei 240^0 Natriummetaphosphat PO_3Na bildet: $P_2O_7Na_2H_2 = 2PO_3Na + H_2O$. Je nach den Bedingungen des Schmelzens und Abkühlens erhält man verschiedene Arten des Natriummetaphosphats, die wahrscheinlich den Formeln $P_2O_6Na_2$, $P_3O_9Na_3$ u. s. w. entsprechen; vergl. S. 249. Schmilzt man Metalloxyde mit Natriummetaphosphat, so lösen sie sich auf, wobei Salze der Orthophosphorsäure entstehen, z. B.:



$$PO_3Na + CuO = PO_4NaCu.$$

Man erhält derart mit verschiedenen Metallen eigenthümlich gefärbte Gläser (Phosphorsalzperlen), die bei Löthrohrversuchen zum Nachweise der betr. Metalle dienen.

Die Salze der Arsensäure entsprechen den phosphorsauren. Von den antimonsauren Salzen sei Dinatriumpyroantimoniat $Sb_2O_7Na_2H_2 + 6H_2O$ erwähnt, das in kaltem Wasser unlöslich ist und daher aus löslichen Natriumsalzen durch Zusatz von Dikalium-pyroantimoniat gefällt wird.

Bei den löslichen Salzen der Phosphorsäure zeigt sich noch deutlicher wie bei denen der Schwefelsäure, dass die durch Metall vertretbaren

Wasserstoffatome einer mehrbasischen Säure für die „Stärke" der Säure nicht von gleicher Bedeutung sind (s. S. 316); das zuerst vertretene Wasserstoffatom verhält sich wie das einer stärkeren Säure, das zweite und dritte stehen ihm hierin folgenweise nach. Dies äussert sich auch in der Reaktion der wässrigen Lösungen und erklärt sich nach der Theorie der elektrolytischen Dissoziation wie folgt. Die Dissoziation der Phosphorsäure in die Jonen PO_4H_2'' und H' ist die einer mittelstarken Säure (s. S. 316); das zweite Wasserstoffatom ist nur wie bei einer schwachen Säure, das dritte in wässriger Lösung fast gar nicht dissoziirt. Dementsprechend enthält die Lösung von PO_4Na_3 neben den Natriumjonen nicht das dreiwerthige Anion PO_4'''; da das dritte Wasserstoffatom der Phosphorsäure eine geringere Dissoziationsneigung besitzt wie das von Wasser, erfolgt sofort der Umsatz: $PO_4''' + H' + HO' = PO_4H'' + HO'$, so dass sich die Jonen

$PO_4H''—2Na'$ und $Na'—OH'$ in Lösung befinden; wodurch deren alkalische Reaktion hervorgerufen wird.

Natriumborat, borsaures Natrium. Die normalen Salze der Borsäure $B(OH)_3$ und Metaborsäure BO.OH (vgl. Seite 281) sind wenig beständig. Die gewöhnlichen Borate der Alkalimetalle leiten sich von einer Tetraborsäure $B_4O_7H_2$ ab, die aus 4 Molekülen der normalen Borsäure unter Wasseraustritt, entsteht:

$$4B(OH)_3—5H_2O = B_4O_7H_2.$$

Das wichtigste unter diesen Salzen ist der Borax. Bei gewöhnlicher Temperatur krystallisirt er mit 10 Mol. Wasser in grossen monoklinen Prismen: $B_4O_7Na_2 + 10H_2O$. Er setzt sich aus einigen See'n Thibets ab, von wo er früher unter dem Namen Tinkal eingeführt wurde. Gegenwärtig stellt man ihn künstlich aus Borsäure und Natriumkarbonat dar. Die Krystalle lösen sich bei gewöhnlicher Temperatur in 14 Theilen, bei 100⁰ in ½ Theil Wasser; die Lösung reagirt schwach alkalisch. Aus der konzentrirten auf 70⁰ erwärmten Lösung scheiden sich rhomboëdrische Krystalle von der Zusammensetzung $B_4O_7Na_2 + 5H_2O$ aus — früher oktaëdrischer Borax genannt. Beim Erhitzen blähen sich beide Salze stark auf, verlieren Wasser und bilden eine weisse poröse Masse (gebrannter Borax), die bei 880⁰ zu einer durchsichtigen glasartigen Masse $B_4O_7Na_2$ zusammenschmilzt. Sie löst beim Schmelzen viele Metalloxyde auf und bildet mit ihnen durchsichtige Gläser (Boraxperlen), häufig von kennzeichnender Färbung; so geben Kupfersalze blaues, Chromoxydsalze grünes Glas. Daher dienen diese Perlen bei Löthrohrversuchen zum Nachweis einiger Metalle. Auf der Eigenschaft, Metalloxyde aufzulösen, beruht auch die Anwendung von Borax bei dem Zusammenschmelzen und Löthen von Metallen.

Natriumsilikat, Natron-Wasserglas, ist dem Kaliumsilikat sehr ähnlich; es wird am einfachsten durch Schmelzen von Quarzsand mit Natriumsulfat und Kohle erhalten.

Die Schwefelverbindungen des Natriums entsprechen völlig denen des Kaliums (s. S. 333).

Stickstoffnatrium, N_3Na, das Natriumsalz der Stickstoffwasserstoffsäure N_3H, kann aus organischen Abkömmlingen des Azoïmids, durch Neutralisation der freien Säure oder durch Zersetzen des Ammoniaksalzes mit Natronlauge erhalten werden. Sehr leicht lässt es sich nach W. Wislicenus durch Erhitzen von Natriumamid (vgl. S. 334) in einem Strome von Stickoxydul auf 150—250° darstellen: $NaNH_2 + N_2O = NaN_3 + H_2O$. Das hierbei auftretende Wasser zersetzt einen Theil des Natriumamids zu Natriumoxydhydrat und Ammoniak: $NaNH_2 + H_2O = NaOH + NH_3$ [Berl. Ber. **25** (1892), 2084; vergl. auch Zeitschr. f. anorg. Chem. **6** (1894), 38]. Es lässt sich aus Wasser umkrystallisiren oder durch Alkohol aus der wässerigen Lösung fällen. Seine Lösung reagirt schwach alkalisch und schmeckt sehr salzig. Es explodirt nicht durch Schlag, wohl aber beim Erhitzen [Curtius, Berl. Ber. **24** (1891), 3346; vergl. auch S. 148].

Erkennung der Natriumverbindungen. Die Natriumsalze sind in Wasser leicht löslich, ausgenommen das Natriumpyroantimoniat $Sb_2O_7Na_2H_2$, das aus Lösungen der Natriumsalze durch Kaliumpyroantimoniat gefällt wird und daher zum Nachweise von Natriumsalzen dienen kann. Bringt man Natriumverbindungen in die nicht leuchtende Gasflamme, so wird sie lebhaft gelb gefärbt. Das Spektrum der Natriumflamme ist durch eine sehr helle gelbe Linie gekennzeichnet, die sich bei starker Dispersion in zwei Linien spaltet (vgl. Spektralanalyse).

Lithium.

Li = 7,03.

Lithium kommt in der Natur nur in sehr geringer Menge vor, ist aber ziemlich verbreitet. Es findet sich in einigen Mineralquellen und in vielen Pflanzenaschen, namentlich in der des Tabaks und der Runkelrübe; als zusammengesetztes Silikat im Lepidolith oder Lithionglimmer; als Phosphat (mit Eisen und Mangan) im Triphyllin und (mit Aluminium, Natrium und Fluor) im Amblygonit.

Metallisches Lithium wird aus Chlorlithium oder besser aus dem leichter schmelzenden Gemenge gleicher Theile Chlorlithium und Chlorkalium mittelst des galvanischen Stromes abgeschieden. Es ist ein weiches, silberweisses Metall, das schon bei gewöhnlicher Temperatur Wasser zersetzt. Sein spezif. Gew. beträgt 0,59; es ist das leichteste von allen Metallen, schwimmt selbst auf Steinöl, schmilzt bei 180° und brennt, an der Luft erhitzt, mit starkem Lichte. In Wasserstoff verbrennt es bei Rothgluth lebhaft zu Lithiumhydrür, LiH, einem vergleichweise beständigen weissen Pulver. Die Salze des Li-

thiums, jetzt fast nur noch aus Amblygonit dargestellt, sind denen des Natriums ähnlich, nähern sich aber auch schon den Magnesiumsalzen.

Chlorlithium LiCl krystallisirt bei gewöhnlicher Temperatur wasserfrei in Oktaëdern, unter 10⁰ aber mit 2 Mol. Wasser; es zerfliesst an der Luft.

Lithiumphosphat $PO_4Li_3 + \frac{1}{2}H_2O$ und **Lithiumkarbonat** CO_3Li_2 sind in Wasser schwer löslich und werden daher aus den Lösungen der Lithiumsalze durch Natriumphosphat, bez. Natriumkarbonat gefällt. Bei starker Glühhitze verliert das Karbonat etwas Kohlendioxyd. In diesen beiden Salzen, und ebenso in dem Fluorlithium, das sich in Wasser wenig löst, nähert sich das Lithium den Metallen der zweiten Gruppe (vgl. S. 321). Die Lithiumverbindungen färben die Flamme karmoisinroth; ihr Spektrum zeigt eine leuchtend-rothe neben einer schwachen orangefarbenen Linie.

Ammoniumverbindungen.

Wir sahen (S. 143), dass Ammoniak mit Säuren Verbindungen eingeht, die den Metallsalzen, besonders den Kaliumsalzen, sehr ähnlich und mit diesen gewöhnlich auch isomorph sind. Die einwerthige Gruppe NH_4, die darin die Rolle eines Metalles spielt, heisst Ammonium; die Ammoniakverbindungen werden desshalb auch Ammoniumverbindungen genannt. Die Metall-Natur der Gruppe NH_4 zeigt sich besonders in dem Ammoniumamalgam, das dem äusseren Aussehen nach dem Natrium- und Kaliumamalgam gleicht. Man erhält es durch Einwirkung eines galvanischen Stromes auf Chlorammonium NH_4Cl, indem man die negative Platinelektrode in die mit Quecksilber gefüllte Höhlung eines Salmiakstückchens taucht, das auf der positiven Elektrodenplatte steht. Es scheidet sich dann, ganz wie bei der Zersetzung des Chlorkaliums oder Chlornatriums, am negativen Pole das metallische Jon — das Ammonium aus, das mit Quecksilber ein Amalgam bildet. Man erhält das Amalgam auch, wenn man Natriumamalgam mit einer konzentrirten Lösung von Chlorammonium übergiesst:

$$\underset{\text{Natriumamalgam}}{(Hg + Na)} \text{ und } NH_4Cl \text{ geben } \underset{\text{Ammoniumamalgam.}}{(Hg + NH_4)} \text{ und } NaCl$$

Ammoniumamalgam bildet eine voluminöse Masse von metallischem Aussehen; es zersetzt sich schnell in Quecksilber, Ammoniak und Wasserstoff.

Die wässerige Lösung von Ammoniak reagirt stark alkalisch in ihr müssen wir, ihrem ganzen Verhalten nach, Ammoniumoxyd

drat NH_4OH annehmen. Hierzu sind wir auch berechtigt, weil es viele organische Abkömmlinge des Ammoniumhydroxyds giebt, worin der Wasserstoff des Ammoniums durch Kohlenwasserstoffgruppen ersetzt ist, so z. B. Tetramethyl-ammoniumoxydhydrat $N(CH_3)_4.OH$. Es sind dies dicke Flüssigkeiten von stark alkalischer Reaktion, im Verhalten dem Kalium- und Natriumhydroxyd sehr ähnlich.

Chlorammonium NH_4Cl, Salmiak, findet sich zuweilen in der Nähe von Vulkanen. Es wurde früher durch trockene Destillation von Kameelmist gewonnen. (Vergl. S. 140.) Gegenwärtig stellt man es fast ausschliesslich aus dem Ammoniakwasser der Gasanstalten dar. Dieses Wasser enthält neben anderen Ammoniaksalzen als Hauptbestandtheil kohlensaures Ammoniak; es wird mit Kalk destillirt; durch Auffangen des Destillates in Salzsäure oder Schwefelsäure erhält man die betr. Ammoniaksalze. Der Salmiak wird vorsichtig geröstet und umkrystallisirt oder sublimirt. Durch Sublimation wird er als dichte fasrige Masse erhalten. Er löst sich in 2,7 Theilen kalten und in 1 Theil siedenden Wassers und krystallisirt aus der Lösung in kleinen, meist federartig angeordneten Oktaëdern oder Würfeln von scharf salzigem Geschmack. Beim Erhitzen sublimirt das Chlorammonium ohne zu schmelzen, wobei es in Ammoniak und Chlorwasserstoff zerfällt, die sich beim Abkühlen wieder zu Salmiak vereinigen. Die Dissoziation beginnt bereits bei 280° und ist bei 350° vollständig; alsdann entspricht die Dampfdichte einem Gemenge von gleichviel Molekülen NH_3 und HCl, also $\frac{17,07 + 36,46}{2} = 26,76$ ($O_2 = 32$). Eine ähnliche Zersetzung erleidet Chlorammonium in geringem Maasse beim Kochen seiner Lösung: Ammoniak entweicht und die Lösung enthält etwas freie Salzsäure.

Ammoniumsulfat $SO_4(NH_4)_2$, schwefelsaures Ammonium (s. o.), krystallisirt wasserfrei in rhombischen Prismen, die in 2 Theilen kalten und 1 Theil heissen Wassers löslich sind. Es schmilzt bei 140° und zersetzt sich bei weiterem Erhitzen. Die Hauptmenge davon wird als Dünger verwendet.

Ueberschwefelsaures Ammonium (s. S. 215 u. 329) $S_2O_8(NH_4)_2$, durch Elektrolyse von schwefelsaurem Ammoniak erhalten, wird jetzt fabrikmässig dargestellt und kommt als Oxydationsmittel in den Handel. Es besteht aus leicht löslichen monoklinen Krystallen. Beim Eindampfen seiner wässerigen Lösung zersetzt es sich unter Bildung von schwefelsaurem Ammoniak, freier Schwefelsäure und Sauerstoff. Ausgangstoff zur Darstellung anderer Persulfate.

Ammoniumnitrat $NO_3.NH_4$, salpetersaures Ammonium, mit Ka-

liumnitrat isomorph, zerfliesst an der Luft. Es schmilzt bei 159°; bei 170° beginnt die Zersetzung in Stickoxydul und Wasser; bei 240° wird sie stürmisch (s. S. 241). Neuerdings wird es zur Darstellung von Sprengstoffen verwendet.

Ammoniumnitrit $NO_2.NH_4$, salpetrigsaures Ammonium, findet sich in geringer Menge in der Luft. Es bildet sich bei Einwirkung elektrischer Funken auf feuchte Luft. Man gewinnt es durch Sättigen von wässerigem Ammoniak mit salpetriger Säure [Zeitschrift f. anorg. Chem. 7 (1894) 34], — ganz rein durch Zersetzen von Silber- oder Bleinitrit mit Chlorammonium oder Ammoniumsulfat. Beim Erhitzen, besonders seiner konz. wässerigen Lösung, zersetzt es sich in Stickstoff und Wasser (Seite 126).

Die Zersetzung sowohl von Ammoniumnitrit wie auch von Ammoniumnitrat in Wasser und Stickstoff bez. Stickoxydul verläuft exothermisch, d. h. unter Wärmeentwicklung und unabhängig vom Drucke der entwickelten Gase; aus den Erzeugnissen der Zersetzung kann sich der ursprüngliche Körper nicht wieder zurückbilden. Es handelt sich hier also nicht um Dissoziationen (s. S. 323).

Ammoniumhyponitrit, untersalpetrigs. Ammonium $NH_4{-}O{-}N{=}N{-}O{-}NH_4$, ist neuerdings durch Einleiten von Ammoniak in eine ätherische Lösung von untersalpetriger Säure in Form weisser Krystalle erhalten worden. Es schmilzt bei 64° unter stürmischer Zersetzung; auch bei gewöhnlicher Temperatur zerfällt es nach und nach in Ammoniak, Wasser und Stickoxydul. Vergl. S. 243 und Hantzsch u. Kaufmann, Ann. Chem. **292** (1896) 317.

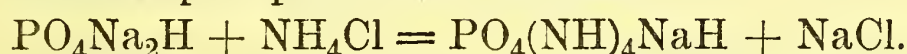
Ammoniumkarbonat, kohlensaures Ammonium. Das neutrale oder sekundäre Salz $CO_3(NH_4)_2$ scheidet sich als krystallinisches Pulver aus, wenn man durch die konzentrirte Lösung des käuflichen kohlensauren Ammoniums Ammoniakgas leitet. Es verliert an der Luft Ammoniak und verwandelt sich in das primäre oder saure Salz $CO_3(NH_4)H$, das beim Erhitzen auf 58° in Kohlensäure, Ammoniak und Wasser dissoziirt.

Das im Handel vorkommende, sogenannte anderthalbfach-kohlensaure Ammoniak soll gewöhnlich ein Gemenge von primärem Ammoniumkarbonat mit karbaminsaurem Ammonium $CO_3(NH_4)H + NH_2\,CO_2.NH_4$ sein. Das karbaminsaure Salz bildet sich durch unmittelbare Vereinigung von Kohlendioxyd mit Ammoniak; durch Wasser verwandelt es sich leicht in das neutrale Salz (s. S. 270). Nach unseren Erfahrungen enthält das käufliche Salz oftmals Kohlensäure und Ammoniak in demselben Verhältnisse, wie das saure kohlensaure Ammoniak $CO_3(NH_4)H$. Es bildet sich bei der Verwesung vieler stickstoffhaltiger Kohlenstoffverbindungen (wie z. B. des Harns) und wurde früher durch trockene Destillation von Knochen, Horn, Klauen und anderen thierischen Stoffen dargestellt

(Hirschhornsalz). Jetzt gewinnt man es durch Erhitzen eines Gemenges von Chlorammonium oder Ammoniumsulfat mit Calciumkarbonat. Es sublimirt dann als eine weisse, durchscheinende, harte Masse.

Das primäre Ammoniumkarbonat $CO_3(NH)_4H$, durch Sättigen von Ammoniakwasser mit Kohlendioxyd erhalten, bildet ein weisses geruchloses Pulver, das in Wasser schwer löslich ist. In wässeriger Lösung verliert es allmählich Kohlendioxyd und verwandelt sich in das sekundäre Karbonat.

Ammoniumphosphate. Unter den Ammoniumsalzen der Phosphorsäure ist das wichtigste das sekundäre Ammonium-Natrium-Phosphat $PO_4(NH_4)NaH + 4H_2O$, gewöhnlich Phosphorsalz (*sal mikrokosmikum*) genannt. Es findet sich im Guano und im faulenden Harn. Man erhält es durch Krystallisation einer Lösung von Dinatriumphosphat und Salmiak:



$$PO_4Na_2H + NH_4Cl = PO_4(NH)_4NaH + NaCl.$$

Es bildet grosse, durchsichtige, monokline Krystalle. Beim Erhitzen schmilzt es, giebt Wasser und Ammoniak ab und bildet ein durchsichtiges Glas von Natriummetaphosphat PO_3Na — daher seine Verwendung bei Flammenreaktionen (s. S. 347).

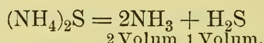
Tertiäres Ammoniumphosphat $PO_4(NH_4)_3$ scheidet sich beim Mischen konzentrirter Lösungen von Phosphorsäure und Ammoniak krystallinisch ab. Beim Trocknen geht es unter Ammoniakverlust in sekundäres Salz $PO_4(NH_4)_2H$ über, das beim Kochen seiner Lösung primäres Salz $PO_4(NH_4)H_2$ bildet — was dem S. 348 besprochenen Verhalten der Phosphorsäure entspricht.

Stickstoffammonium $N_3(NH_4)$, das Ammoniaksalz der Stickstoffwasserstoffsäure, aus einer organischen Verbindung, dem Diazohippuramid, oder durch Sättigen von Stickstoffwasserstoffsäure mit Ammoniak dargestellt, wird aus seiner alkoholischen Lösung durch Aether als schneeweisses, krystallinisches Pulver gefällt. Aus Alkohol krystallisirt es in derben, farblosen Blättern, die aus treppenförmig gruppirten Krystallen bestehen. So sieht es dem Chlorammonium täuschend ähnlich. Aus Wasser krystallisirt es in grossen, klaren Prismen, die sich bald trüben. Es reagirt schwach alkalisch, ist nicht hygroskopisch, leicht löslich in Wasser nnd in Weingeist. Stickstoffammonium ist ungemein leicht flüchtig; an der Luft verschwindet es allmählich; auch durch Alkohol- oder Wasserdämpfe wird es fortgeführt. Bei gelindem Erwärmen sublimirt es in kleinen glänzenden Prismen; schnell erwärmt explodirt es heftig (Curtius, s. S. 147).

Ammoniumsulfid $(NH_4)_2S$, Schwefelammonium, entsteht durch Vereinigung von 1 Volum Schwefelwasserstoff mit 2 Vol. Ammoniak bei -18^0; es bildet eine weisse krystallinische Masse, die schon bei gewöhnlicher Temperatur in Ammoniumsulfhydrat

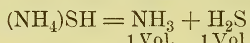
$(NH_4)HS$ und Ammoniak NH_3 zerfällt. In wässeriger Lösung scheint es ebenfalls in diese Bestandtheile dissoziirt zu sein.

Bei 45⁰ spaltet sich das Ammoniumsulfid völlig in Ammoniak und Schwefelwasserstoff:



$$(NH_4)_2S = \underset{2\,\text{Volum}}{2NH_3} + \underset{1\,\text{Volum.}}{H_2S}$$

Ammoniumhydrosulfid $(NH_4)HS$, Ammoniumsulfhydrat, scheidet sich krystallinisch aus, wenn man in eine alkoholische Ammoniaklösung Schwefelwasserstoff leitet. Schon bei 45⁰ ist es vollständig in Ammoniak und Schwefelwasserstoff dissoziirt:



$$(NH_4)SH = \underset{1\,\text{Vol.}}{NH_3} + \underset{1\,\text{Vol.}}{H_2S}$$

In wässeriger Lösung wird es durch Sättigen von wässerigem Ammoniak mit Schwefelwasserstoff erhalten. Die farblose Lösung färbt sich beim Stehen an der Luft gelb, indem durch Einwirkung des Sauerstoffs Ammoniumpolysulfide $(NH_4)_2S_n$ entstehen. Gewöhnlich stellt man das sogenannte g e l b e S c h w e f e l a m m o n i u m durch Auflösen von Schwefel in der farblosen Lösung des Ammoniumsulfides dar. Beide Lösungen werden in Laboratorien zu analytischen Zwecken verwendet.

Erkennung der Ammoniumverbindungen. Alle Ammoniumsalze sind flüchtig oder zersetzen sich beim Erhitzen. Die Alkalien und andere Basen entwickeln aus ihnen Ammoniak, das am Geruch und an der Blaufärbung rothen Lackmuspapiers erkannt werden kann. Platinchlorwasserstoffsäure bringt in Lösungen von Ammoniumsalzen einen schwerlöslichen, gelben, krystallinischen Niederschlag von Ammoniumplatinchlorid $PtCl_6(NH_4)_2$ hervor. Durch überschüssige Weinsäure wird saures weinsaures Ammonium gefällt.

Metalle der Gruppe II.

		Ca 40	Sr 87,6	Ba 137,4	
Be 9,1	Mg 24,36				
		Zn 65,4	Cd 112,8	Hg 200,3.	

Die Gruppe II des periodischen Systems der Elemente (s. Tabelle S. 286) umfasst die vorzugsweise zweiwerthigen Metalle, deren Verbindungen nach der Form MeX_2 zusammengesetzt sind. Sie zeigen in ihrem allgemeinen Verhalten manche Aehnlichkeiten unter einander. Ihre besonderen Beziehungen und Analogien werden durch ihre Stellung im System ausgedrückt. Beryllium und Magnesium gehören zu den 2 kleinen Perioden, deren Glieder einander wohl ähnlich, aber nicht völlig gleichartig sind. So weicht Beryllium viel-

fach von Magnesium ab und nähert sich Aluminium, ähnlich wie sich Lithium an Magnesium anschliesst (vgl. S. 321).

Die Metalle Calcium, Strontium und Baryum bilden die zweiten Glieder der drei grossen Perioden, sind einander völlig gleichartig (S. 283) und schliessen sich durch ihre stark basische Natur den Alkalimetallen Kalium, Rubidium und Caesium an. Die ihnen entsprechenden Glieder der zweiten Untergruppe: Zink, Cadmium und Quecksilber gehören wesentlich zu den rechten, negativen Seiten der drei grossen Perioden. Sie gehören zu den Schwermetallen (vgl. S. 293), sind viel weniger basisch als die Erdalkalimetalle und gleichen ihnen nur in den Verbindungsformen. In Folge der doppelten Periodizität der drei grossen Perioden zeigen beide Untergruppen (Ca, Sr, Ba und Zn, Cd, Hg) manche Beziehungen zu Magnesium und Beryllium.

---

1) Gruppe der Erdalkalimetalle.

Calcium.	**Strontium.**	**Baryum.**
Ca = 40	Sr = 87,6	Ba = 137,4.

Die Metalle dieser Gruppe werden Erdalkalimetalle genannt, weil die Oxyde ihrem Verhalten nach sich einerseits an die Oxyde der Alkalimetalle, andererseits an die eigentlichen Erden (Thonerde = Aluminiumoxyd) anschliessen. Ihre Atomgewichte stehen in fast demselben Verhältnisse zu einander wie die der Alkalimetalle, und so zeigen denn auch die Erdalkalimetalle in ihren Eigenschaften eine ähnliche Abstufung wie jene Elemente. Mit Atomgewicht und Atomvolum wächst die chemische Wirksamkeit und die Basizität. Baryum zersetzt Wasser lebhafter und oxydirt sich leichter als Strontium und Calcium. Dem entsprechend ist Baryumhydroxyd eine stärkere Base; es löst sich ziemlich leicht in Wasser, zersetzt sich nicht beim Glühen und verschluckt an der Luft sehr rasch Kohlendioxyd. Auch Baryumkarbonat ist sehr beständig, schmilzt in der Weissgluth und verliert dabei nur wenig Kohlendioxyd. Calciumhydroxyd ist dagegen viel schwerer in Wasser löslich und zersetzt sich beim Glühen in Wasser und Calciumoxyd; auch Calciumkarbonat wird beim Glühen in Kohlendioxyd und Calciumoxyd zerlegt. Strontium steht seinem ganzen Verhalten nach zwischen Baryum und Calcium. Diese Affinitätsverhältnisse spiegeln sich auch in den Bildungswärmen der entsprechenden Verbindungen wieder (s. S. 390).

Während somit die Erdalkalimetalle im freien Zustand und

in ihren Hydroxyden den Alkalimetallen ähneln, unterscheiden sie sich von ihnen wesentlich durch die Schwerlöslichkeit ihrer kohlensauren und phosphorsauren, und noch mehr der schwefelsauren Salze. Baryumsulfat ist in Wasser und Säuren nur ganz ungemein wenig löslich; Strontiumsulfat besitzt etwa die 40 fache, Calciumsulfat die ungefähr 800 fache Löslichkeit (s. S. 368).

Die Atomgewichte dieser Metalle sind zum Theil aus der spezifischen Wärme, besonders aber aus der Isomorphie mit Metallen der Magnesiumgruppe erschlossen worden (s. S. 295 und 298).

---

1. Calcium.

Ca = 40.

Calcium gehört zu den auf der Erdoberfläche am häufigsten vorkommenden Elementen. Calciumkarbonat (Kalkstein, Marmor, Kreide) und Calciumsulfat (Gyps, Alabaster) bilden mächtige Ablagerungen in allen geschichteten Formationen; Calciumphosphat (Phosphorit) und Fluorcalcium (Flussspath) kommen in ausgedehnten Lagern vor; Calciumsilikate finden sich in den meisten älteren krystallinischen Gebirgsarten.

Metallisches Calcium erhält man nach Moissan durch Erhitzen von Calciumjodid mit überschüssigem Natrium bis zur Dunkelrothgluth. Das hierbei entstehende Calcium löst sich im überschüssigen geschmolzenen Natrium auf; nach dem Erkalten nimmt man das Natrium durch wasserfreien Alkohol fort — es löst sich darin unter Wasserstoffentwicklung zu Natriumalkoholat — das Calcium hinterbleibt als glänzend weisses Krystallpulver. Auch durch Elektrolyse von geschmolzenem Chlorcalcium oder Jodcalcium kann es erhalten werden. Obgleich die Affinität des Calciums zum Sauerstoff schwächer ist, als die der Alkalimetalle, so lässt sich Calciumoxyd (wie auch Baryumoxyd und Strontiumoxyd) nicht durch Glühen mit Kohle, Eisen oder Natrium reduziren — was wahrscheinlich durch die Nichtschmelzbarkeit des Calciumoxydes bedingt wird. Im elektrischen Ofen dagegen erfolgt die Reduktion dieser Oxyde; die frei gewordenen Metalle verbinden sich jedoch sofort mit Kohlenstoff zu Metallkarbiden (s. S. 295 u. 364).

Calcium ist ein gelbes, glänzendes Metall vom spez. Gew. 1,55—1,6. In trockener Luft ist es ziemlich beständig, in feuchter bedeckt es sich mit einer Schicht von Calciumhydroxyd. Es zersetzt Wasser ziemlich lebhaft, schmilzt in der Rothglühhitze und

verbrennt an der Luft mit hellem gelben Lichte. Wird Calcium im Stickstoffstrome zur Rothglut erhitzt, so bildet sich Stickstoffcalcium Ca_3N_2, eine braune Masse, die sich mit Wasser unter Bildung von Calciumoxydhydrat und Ammoniak zersetzt. Ebenso verhalten sich Lithium, Strontium, Baryum und Magnesium (s. S. 376). Mit Wasserstoff verbindet sich Calcium langsam schon bei gewöhnlicher Temperatur, lebhaft bei Rothgluth zu Calciumhydrür CaH_2, einem erdigen, grauen Pulver, das Wasser lebhafter wie Calcium selbst zersetzt.

Calciumoxyd CaO, Kalk, kann durch Glühen von Calciumnitrat oder Calciumkarbonat erhalten werden. Im Grossen gewinnt man es durch Glühen von gewöhnlichem Kalkstein oder Marmor (CO_3Ca) in Kalköfen (gebrannter Kalk). Es bildet eine grauweisse amorphe Masse, die bei etwa 2500° krystallinisch, gegen 3000° flüssig wie Wasser wird und bei noch höherer Temperatur verdampft (Moissan). In der Knallgasflamme strahlt Kalk ein äusserst kräftiges weisses Licht aus (Drummond's Kalklicht). An der Luft zieht Calciumoxyd Wasser und Kohlendioxyd an und verwandelt sich schliesslich in Calciumkarbonat. Mit Wasser vereinigt sich gebrannter Kalk unter starker Erhitzung und zerfällt in ein weisses voluminöses Pulver von Calciumhydroxyd $Ca(OH)_2$ — gelöschter Kalk.

Wenn der Kalkstein eine grössere Menge von Thon, Magnesiumkarbonat oder anderen Beimengungen enthält, so löscht sich der aus ihm gebrannte Kalk nur schwierig und wird magerer Kalk genannt, zum Unterschiede von reinem fettem Kalke, der mit Wasser leicht zu einem Pulver von Hydroxyd zerfällt.

Calciumhydroxyd $Ca(OH)_2$, gelöschter Kalk, ist ein weisses lockeres Pulver, das sich nur schwierig in kaltem (1 Theil in 760 Theilen), aber noch schwieriger in warmem Wasser löst; die in der Kälte gesättigte Lösung (Kalkwasser) trübt sich daher beim Erwärmen. Die Lösung reagirt stark alkalisch. Gelöschter Kalk, der mit Wasser zu Brei angerührt ist, wird als *Kalkmilch* bezeichnet. An der Luft zieht Calciumhydroxyd Kohlensäure an und bildet Calciumkarbonat. In der Rothgluth zersetzt es sich in Calciumoxyd und Wasser.

Gelöschter Kalk dient zur Darstellung von gewöhnlichem Mörtel, einem Breie von Calciumhydroxyd, Wasser und Quarzsand. Das Erhärten des Mörtels an der Luft beruht hauptsächlich darauf, dass das Calciumhydroxyd sich mit dem Kohlendioxyd der Luft zu Calciumkarbonat verbindet; auch bilden sich durch Einwirkung von Calciumhydroxyd auf die Kieselerde des Sandes Calciumsilikate, wodurch die Festigkeit des Mörtels mit der Zeit zunimmt.

Hydraulischer Mörtel oder Zement wird durch gelindes Brennen eines Gemenges von Kalkstein oder Kreide mit Thon (Aluminiumsilikat) und Quarzpulver gewonnen. Die gepulverte gebrannte Masse giebt mit Wasser einen Brei, der sehr rasch erhärtet und dann durch Wasser nicht mehr verändert wird. Einige natürlich vorkommende Kalksteine, die gegen 20% Thon enthalten, geben ohne weitere Beimengungen nach dem Brennen hydraulischen Mörtel.

Je nach ihrer Zusammensetzung erhärten Zemente verschieden schnell; das Hartwerden beruht hauptsächlich auf der Bildung von Kalk- und Aluminiumsilikat.

Calciumsuperoxyd CaO_2 fällt als Hydrat in krystallinischen Blättchen, wenn man Wasserstoffsuperoxydlösung mit Kalkwasser vermischt. Enthält 8 Mol. Wasser, die es an trockener Luft allmählich verliert.

Die Halogenverbindungen des Calciums werden, wie die der anderen Metalle, durch Auflösen des Oxydes oder Karbonates in den wässerigen Halogenwasserstoffsäuren dargestellt. Sie entstehen auch durch unmittelbare Vereinigung von Calcium mit den Halogenen, die unter Feuererscheinung erfolgt. In der Technik wird Chlorcalcium häufig als Nebenprodukt erhalten, so bei der Darstellung von Ammoniak (s. Soda).

Calciumchlorid $CaCl_2$, Chlorcalcium, krystallisirt aus wässeriger Lösung mit 6 Mol. H_2O in grossen, durchsichtigen, sechsseitigen Prismen, die an der Luft zerfliessen, im luftverdünnten Raume 4 Mol. H_2O verlieren. In der Wärme schmilzt das wasserhaltige Salz leicht, verliert Wasser, wird aber erst über 200° wasserfrei, indem es sich in eine weisse, poröse Masse verwandelt. Das trockene Salz schmilzt bei 806°; beim Wiedererkalten erstarrt es zu einer krystallinischen Masse, die sehr kräftig Wasser anzieht und daher zum Trocknen von Gasen und Flüssigkeiten benutzt wird. Trockenes Chlorcalcium bindet auch Ammoniak und bildet damit die Verbindung $CaCl_2.8NH_3$. Das krystallisirte wasserhaltige Salz löst sich in Wasser unter starker Abkühlung; beim Mischen mit Schnee oder Eis fällt die Temperatur auf —48°. Schmilzt man trockenes Chlorcalcium an feuchter Luft, so zersetzt es sich theilweise in Calciumoxyd und Chlorwasserstoff.

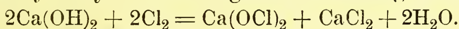
Bromcalcium und Jodcalcium gleichen Chlorcalcium.

Calciumfluorid $CaFl_2$, Fluorcalcium, findet sich als Flussspath in grossen Würfeln oder Oktaëdern, wie auch in derben Massen, die häufig durch Beimengungen gefärbt sind. In geringer Menge findet es sich in der Pflanzenasche, in den Knochen und im

Schmelze der Zähne. Fügt man zu der wässrigen Lösung von Chlorcalcium ein lösliches Fluorid, so scheidet sich unlösliches Fluorcalcium als voluminöser Niederschlag aus; giesst man aber die Calciumchloridlösung zu einer siedenden, verdünnten Lösung von Fluorkalium, so erhält man Fluorcalcium in durchsichtigen kleinen Krystallen.

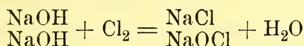
Fluorcalcium ist in Wasser unlöslich und wird nur durch starke Säuren zersetzt. Es schmilzt sehr leicht in der Rothglut und dient daher als Flussmittel beim Verschmelzen von Erzen. Durch Erhitzen oder durch Belichtung wird es stark phosphoreszirend.

Calciumhypochlorit $(ClO)_2Ca$, unterchlorigsaures Calcium, ist rein noch nicht bekannt. Der sog. Bleichkalk oder Chlorkalk, durch Ueberleiten von Chlor über gelöschten Kalk bei gewöhnlicher Temperatur dargestellt, enthält als wirksamen Bestandtheil ein Hypochlorit des Calciums. Entsprechend der Einwirkung von Chlor auf Kalium- oder Natriumhydroxyd (S. 328) liesse sich die Reaktion beim Calciumhydroxyd durch folgende Gleichung ausdrücken:

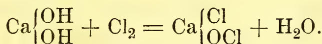


$$2Ca(OH)_2 + 2Cl_2 = Ca(OCl)_2 + CaCl_2 + 2H_2O.$$

Hiernach wäre der Chlorkalk als ein Gemenge von Calciumhypochlorit mit Calciumchlorid und Wasser zu betrachten. Der Gleichung nach müsste der vollständig mit Chlor gesättigte Chlorkalk 48,9% Chlor enthalten, — was jedoch nie statt hat, da stets ein Theil des Calciumhydroxydes unverändert bleibt. Calciumchlorid findet sich indessen nicht im Chlorkalke vor, da es ihm durch Alkohol nicht entzogen wird und durch Kohlensäure fast sämmtliches Chlor des Chlorkalks ausgetrieben werden kann. Es ist daher wahrscheinlich, dass im Chlorkalk die Verbindung $Ca\begin{matrix}\diagup Cl \\ \diagdown OCl\end{matrix} = CaCl_2O$ enthalten ist (Odling und Lunge); seine Bildung aus Calciumoxydhydrat entspricht dann der von Chlorid und Hypochlorit aus den Alkalioxydhydraten:



$$\begin{matrix} NaOH \\ NaOH \end{matrix} + Cl_2 = \begin{matrix} NaCl \\ NaOCl \end{matrix} + H_2O$$

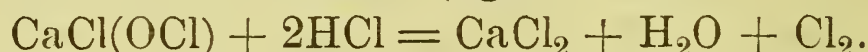


$$Ca\begin{cases} OH \\ OH \end{cases} + Cl_2 = Ca\begin{cases} Cl \\ OCl \end{cases} + H_2O.$$

Chlorkalk ist ein weiches lockeres Pulver, das ähnlich wie Chlor riecht. Die wässerige Lösung davon reagirt stark alkalisch und wirkt bleichend. An der Luft zersetzt sich Chlorkalk, indem das Kohlendioxyd der Luft unterchlorige Säure freimacht. In geschlossenen Gefässen zersetzt er sich allmählich unter Entwicklung

von Sauerstoff; die Zersetzung wird durch Sonnenlicht und durch Wärme beschleunigt und kann explosionsartig verlaufen. Der Bleichkalk muss daher in lose geschlossenen Gefässen im Dunkeln und Kühlen aufbewahrt werden.

Verdünnte Salzsäure oder Schwefelsäure entwickeln aus Bleichkalk Chlor, und zwar doppelt so viel, als das in ihm befindliche Calciumhypochlorit Chlor enthält (vgl. S. 200):



$$CaCl(OCl) + 2HCl = CaCl_2 + H_2O + Cl_2.$$

Bei Einwirkung von Schwefelsäure wird das ganze Chlor des Bleichkalks entbunden, wobei das Chlorcalcium zuerst Salzsäure liefert:

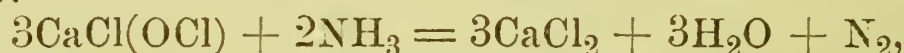


$$CaCl(OCl) + H_2SO_4 = CaSO_4 + H_2O + Cl_2.$$

Hierauf beruht die Anwendung des Chlorkalks zum Desinfiziren und zum Entwickeln von freiem Chlor in der Chlorbleiche. Die Menge des durch Säuren aus dem Chlorkalk ausscheidbaren Chlors bezeichnet man als seinen Gehalt an wirksamem Chlor; guter Chlorkalk enthält davon wenigstens 25 %.

Fügt man zu der wässerigen Lösung von Chlorkalk eine geringe Menge Kobaltoxyd oder Kobaltsalz, so entwickelt sich beim Erwärmen ein gleichmässiger Strom von Sauerstoff: ein Verfahren zur Darstellung von Sauerstoff. Aehnlich wie Kobaltoxyd wirken auch die Oxyde und Salze von Mangan, Kupfer, Eisen. Hierbei findet scheinbar eine katalytische Wirkung der Oxyde statt. Die Reaktion ist aber wahrscheinlich in derselben Weise zu erklären, wie die Einwirkung von Wasserstoffsuperoxyd auf gewisse Oxyde (vgl. S. 91 u. 110).

Beim Erwärmen mit Ammoniak wird Chlorkalk nach folgender Gleichung zersetzt:



$$3CaCl(OCl) + 2NH_3 = 3CaCl_2 + 3H_2O + N_2,$$

eine zur Darstellung von Stickstoff verwerthbare Reaktion.

Calciumsulfat SO_4Ca, schwefelsaures Calcium, ist in der Natur sehr verbreitet. Wasserfrei bildet es den in Formen des rhombischen Systems krystallisirenden Anhydrit. Mit 2 Mol. H_2O bildet es den Gyps, der in grossen monoklinen Krystallen (Marienglas) oder in körnig krystallinischen Massen (Alabaster, Gypsstein) vorkommt. Auch beim Fällen von Calciumsalzlösungen mit Schwefelsäure scheidet sich das Sulfat $SO_4Ca + 2H_2O$ als fein krystallinisches Pulver aus. Calciumsulfat ist in Wasser nur schwer löslich; 1 Theil löst sich bei mittlerer Temperatur in 400 Theilen Wasser. Beim Erhitzen auf 110° verliert das Hydrat (der Gyps) alles Wasser und bildet den gebrannten Gyps, der gepulvert und mit Wasser zu einem Brei angerührt in kurzer Zeit zu einer festen Masse erhärtet. Die Erhärtung wird durch die Wiedervereinigung des wasserfreien Calciumsulfats mit 2 Mol. Wasser zu Gyps hervorgerufen. Hierauf beruht die Anwendung des gebrannten Gypses zur Herstellung von Abgüssen, Figuren u. s. w. Wenn der

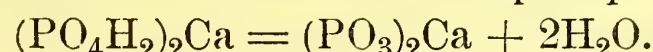
Gyps über 160° erhitzt war, so erhärtet er nicht mit Wasser (todtgebrannter Gyps); ebenso verhält sich der natürliche Anhydrit.

Calciumnitrat $(NO_3)_2Ca$, salpetersaures Calcium, bildet sich bei der Verwesung stickstoffhaltiger organischer Stoffe bei Gegenwart von Kalk und wittert daher häufig an Stallmauern u. ä. aus. Es krystallisirt aus Wasser mit $4H_2O$ in monoklinen Prismen; das wasserfreie Salz zerfliesst an der Luft und ist in Alkohol leicht löslich. Durch Kaliumkarbonat oder Chlorkalium kann man das Calciumnitrat in Kalisalpeter umsetzen (S. 330).

Calciumphosphat, phosphorsaurer Kalk. Tertiäres oder *Tricalciumphosphat* $(PO_4)_2Ca_3$ kommt in geringer Menge in vielen Gesteinsarten vor. In Verbindung mit Chlor- und Fluorcalcium findet es sich krystallisirt als Apatit. In derben Massen, mit andern Verbindungen gemengt, bildet es als Phosphorit grosse Ablagerungen in Spanien, Frankreich, Deutschland, Russland und auf der Halbinsel Florida. Durch Verwittern dieser Mineralien geht Calciumphosphat in die Ackererde über und wird daraus von den Pflanzen aufgenommen. Namentlich häuft es sich in den Samen an (Getreidekörner, Linsen, Erbsen). Auch im Thierreiche spielt es eine wichtige Rolle, besonders für Bildung der Knochen, deren Asche gegen 82% Tricalciumphosphat enthält. Tricalciumphosphat ist in Wasser fast unlöslich; fügt man zu der wässerigen Lösung eines Calciumsalzes Dinatriumphosphat und Ammoniak hinzu, so scheidet es sich als gallertartiger Niederschlag aus, der nach dem Austrocknen ein weisses amorphes Pulver bildet. In Säuren, selbst in Essigsäure, ist es leicht löslich.

Sekundäres Calciumphosphat $PO_4CaH + 2H_2O$ findet sich zuweilen in Gestalt kleiner glänzender Prismen im Guano; es scheidet sich als amorpher Niederschlag aus, wenn man zu einer mit etwas Essigsäure versetzten Lösung von Calciumchlorid Dinatriumphosphat hinzufügt. Beim Glühen geht es in Calciumpyrophosphat $P_2O_7Ca_2$ über (v. S. 248).

Primäres Phosphat $(PO_4H_2)_2Ca$ bildet sich bei Einwirkung der entsprechenden Menge von Schwefelsäure oder Salzsäure auf die beiden anderen Phosphate. Es ist in Wasser leicht löslich. Beim Erhitzen verwandelt es sich in Calciummetaphosphat:



$$(PO_4H_2)_2Ca = (PO_3)_2Ca + 2H_2O.$$

Calciumphosphat findet sich in allen Pflanzen. Seine Anwesenheit im Ackerboden ist daher eine unumgängliche Bedingung für dessen Fruchtbarkeit; bei Mangel an Phosphorsäure muss sie ihm zugeführt werden. Man benutzte dazu früher Knochenmehl und gepulverten Phosphorit. Da aber darin die Phosphorsäure als Tricalciumsalz enthalten ist, das nur schwierig von den Pflanzen aufgenommen wird, so verwendet man ge-

wöhnlich zum Düngen das primäre Calciumphosphat oder, einfacher, das durch Einwirkung von Schwefelsäure auf tertiäres Phosphat entstehende Gemenge, das zugleich Calciumsulfat enthält: das sog. Superphosphat.

Sehr wichtig für die Landwirthschaft ist die an Calciumphosphat reiche Thomasschlacke, die bei der Verarbeitung von phosphorhaltigen Eisenerzen nach dem Gilchrist-Thomas-Verfahren gewonnen wird (s. Eisen). In ihr ist auch ein krystallisirtes Calciumphosphat von der Formel $P_2O_9Ca_4$ enthalten, das man von dem normalen Hydrate $P(OH)_5$ herleiten kann:



$$2P(OH)_5 - H_2O = P_2O_9H_8.$$

Calciumkarbonat CO_3Ca, kohlensaures Calcium, ist in der Natur sehr verbreitet. Es krystallisirt in zwei Systemen, ist also dimorph. In rhombischen Krystallen mit dem spezif. Gewicht 3,0 bildet es den Aragonit. In hexagonalen Rhomboëdern krystallisirend hat es das spezifische Gewicht 2,7 und kommt als Kalkspath vor; isländischer Doppelspath, der zu optischen Zwecken benutzt wird, ist reiner, durchsichtiger Kalkspath. Der gewöhnliche Kalkstein, der mächtige Gebirgsketten bildet, hat ein amorphes oder undeutlich krystallinisches Gefüge und ist fast immer mit andern Bestandtheilen, wie Thon, gemengt. Körnig-krystallinischer Kalkstein ist der Marmor. Eine Verbindung oder isomorphe Mischung von Calcium- und Magnesiumkarbonat, die gleichfalls mächtige Gebirge und Schichten bildet, ist der Dolomit. Kreide ist sehr reines, amorphes Calciumkarbonat; sie besteht aus den Schalen von Seethieren. Calciumkarbonat ist ein Bestandtheil aller Pflanzen und Thiere; die Schalen der Eier, der Muscheln, ferner die Korallen und Perlen bestehen im wesentlichen aus Calciumkarbonat.

Fügt man zu der wässerigen Lösung eines Calciumsalzes ein lösliches Karbonat, so scheidet sich Calciumkarbonat als ein weisses amorphes Pulver aus, das bald krystallinisch wird. In der Kälte nimmt es die Formen des Kalkspaths an; beim Kochen der Flüssigkeit verwandelt es sich gewöhnlich in Aragonitkrystalle. Mit Kalkspath isomorph sind *Bitterspath* ($MgCO_3$), *Eisenspath* $FeCO_3$, *Zinkspath* $ZnCO_3$ und *Manganspath* $MnCO_3$; mit Aragonit isomorph sind: *Witherit* $BaCO_3$, *Strontianit* $SrCO_3$ und *Weissbleierz* $PbCO_3$.

In reinem Wasser ist Calciumkarbonat nahezu unlöslich; es löst sich aber etwas in kohlensäurehaltigem Wasser, indem hierbei primäres Karbonat $(CO_3H)_2Ca$ gebildet wird. Von diesem lösen sich bei 15^0 und mittlerem Barometerstand ungefähr 0,385 Thle. in 1000 Thln. Wasser. [Zeitschr. anorg. Chem. **17** (1898) 170]. Daher findet sich dieses Salz in allen natürlichen Wässern. Beim Stehen der Lösung an der Luft, schneller beim Erwärmen, entweicht Kohlendioxyd und scheidet sich wieder sekundäres Calciumkarbonat aus. Hieraus erklärt sich die Bildung der Kalksinter, der Sprudelsteine

der Stalaktiten, des Kesselsteins und ähnlicher Gebilde. Durch Säuren wird das Calciumkarbonat, wie alle Karbonate, unter Entwicklung von Kohlendioxyd zerlegt.

In der Glühhitze erleidet Calciumkarbonat Dissoziation in Calciumoxyd und Kohlensäure; sie beginnt gegen 600°. Die Dissoziationsspannung (s. S. 323) beträgt bei 860° 85 mm, bei 1040° 510—520 mm. Demnach kann Calciumkarbonat in einem geschlossenen Gefässe nicht durch Glühen zerlegt werden.

Calciumsilikat SiO_3Ca, kieselsaures Calcium, findet sich in der Natur in weissen krystallinischen Massen als Wollastonit. Ferner bildet es einen Bestandtheil der meisten natürlichen Silikate und der künstlichen Silikatschmelze — des Glases.

Das Glas. Die Silikate der Alkalimetalle Kalium und Natrium sind leicht schmelzbar und in Wasser löslich. Die Silikate des Calciums und der anderen Erdalkalimetalle dagegen sind unlöslich, sehr schwer schmelzbar und krystallisiren meistens beim Erstarren. Schmilzt man aber die beiden Silikate zusammen, so entsteht beim Erstarren eine amorphe, durchsichtige Masse von mittlerer Schmelzbarkeit, die durch Wasser und Säuren nur wenig angegriffen wird — das Glas. Zur Darstellung des Glases wird ein Gemenge von Quarzsand, Kalk und Soda oder Potasche in Muffelöfen zum Schmelzen erhitzt. Anstatt der Karbonate des Kaliums und Natriums kann man auch ein Gemenge der Sulfate mit Kohle anwenden; die Kohle reduzirt hierbei die Sulfate zu Schwefelmetallen, die beim Schmelzen mit dem Kieseldioxyd Silikate bilden.

Man unterscheidet nach den Bestandtheilen des Glases zwei Hauptklassen: I) Kalkgläser (bleifreie) und II) Bleigläser.

I) Die Kalkgläser sind entweder Natron Kalkgläser (Natrongläser) oder Kali-Kalkgläser (Kaligläser).

Das Natronglas, ein Gemenge von Natrium- und Calciumsilikat, ist leicht schmelzbar und wird zu Fensterscheiben und gewöhnlichen Glasgefässen angewandt.

Das Kaliglas oder böhmische Glas, auch Crownglas genannt, besteht aus Calcium- und Kaliumsilikat, ist schwer schmelzbar, härter als Natronglas, und widersteht besser als dieses der Einwirkung von Wasser und von Säuren. Es wird daher zur Darstellung chemischer Gefässe angewandt.

Die besten Kalkgläser, sog. Normalgläser, sind Trisilikate und entsprechen der Formel K_2O (oder Na_2O) + CaO + $6SiO_2$.

II) Die Bleigläser sind wie die Kalkgläser zusammengesetzt, nur ist das Calciumoxyd durch Bleioxyd ersetzt.

Das Krystallglas oder Flintglas besteht aus Kalium- und Bleisilikat. Es ist weniger hart, ziemlich leicht schmelzbar und stark lichtbrechend; beim Schleifen nimmt es hellen Glanz an. Es wird daher zu optischen Zwecken (zu Linsen, Prismen) und zu Luxusgegenständen benutzt. Der Strass, der zum Nachahmen von Edelsteinen dient, ist ein Bleiglas, das ausserdem Bortrioxyd enthält. Auch die undurchsichtigen Emailarten bestehen aus Bleiglas; sie enthalten Beimengungen, wie Zinndioxyd und Calciumphosphat, die in geschmolzenem Glase unlöslich sind.

Das gewöhnliche Fenster- und Flaschenglas wird durch Zusammenschmelzen weniger reiner Ausgangstoffe gewonnen; in Folge eines Eisen-

oxydulgehaltes ist es gewöhnlich grün gefärbt. Um diese Färbung zu beseitigen, fügt man der Glasschmelze Mangansuperoxyd MnO_2 hinzu. Dies oxydirt einen Theil des Eisenoxyduls zu Eisenoxyd, dessen Silikat schwach gelblich gefärbt ist, während das Mangan ein violettes Silikat bildet; beide Färbungen, die violette und grüne, heben sich als komplementär nahezu auf. Die gefärbten Gläser enthalten Silikate farbiger Metalloxyde: Chromoxyd und Kupferoxyd färben grün, Kobaltoxyd blau, Kupferoxydul rubinroth u. s. w.

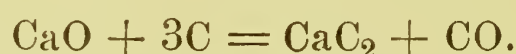
Die Schwefelverbindungen des Calciums ähneln denen der Alkalimetalle. **Schwefelcalcium** CaS, am leichtesten durch Erhitzen von Calciumsulfat mit Kohle zu erhalten, bildet eine weisslich gelbe Masse, die im elektrischen Ofen schmilzt und dann beim Abkühlen krystallisirt. Beim Behandeln mit Wasser entsteht (neben Calciumhydroxyd) **Calciumhydrosulfid** $Ca(SH)_2$, das sich beim Kochen der wässerigen Lösung zersetzt. Glüht man Calciumoxyd mit Schwefel im geschlossenen Tiegel, so erhält man eine gelblich graue Masse, Kalkschwefelleber genannt; sie besteht aus Calciumpolysulfiden und Calciumsulfat. Kocht man Kalkmilch mit Schwefel, so entsteht eine tiefgelbe Lösung von Calciumpolysulfiden mit Calciumhyposulfit. Durch Säuren wird aus dieser Lösung unter Entwicklung von Schwefelwasserstoff sehr fein vertheilter Schwefel — Schwefelmilch — gefällt. Fügt man dagegen die Lösung der Polysulfide zu überschüssigen verdünnten Säuren, so scheidet sich Wasserstoffsupersulfid aus (vgl. S. 119).

Calciumkarbid CaC_2 und seine Bedeutung für das Beleuchtungswesen ist bereits S. 174 u. 175 besprochen worden. Es wurde zuerst 1862 von Fr. Wöhler beschrieben, der es durch sehr starkes Erhitzen einer Zinkcalciumlegirung mit Kohle erhalten hatte: $ZnCa + C_2 = CaC_2 + Zn$. Mit Hülfe des elektrischen Ofens hat es wohl zuerst W. Borchers dargestellt, der 1891 auf Grund jahrelanger Versuche hervorhob, dass alle Oxyde durch elektrisch erhitzten Kohlenstoff reduzirbar seien. 1892 stellte es Wilson im Grossen durch Zufall dar, wenig später Moissan; beide erhielten es auch in Krystallen. Rein, in goldglänzenden, undurchsichtigen Krystallen bildet es sich, wenn gebrannter Marmor mit Zuckerkohle elektrisch erhitzt wird:

$$CaO + 3C = CaC_2 + CO.$$

Sein spez. Gew. ist 2,2. Gegen viele sonst äusserst wirksame Körper erweist es sich als sehr widerstandsfähig; von Wasser jedoch und verdünnten Säuren wird es unter Entwicklung von Acetylen lebhaft angegriffen (s. S. 174). Es wird gegenwärtig in vielen Fabriken aus ungelöschtem Kalk und Kohle bez. Koks in grossem Maassstabe dargestellt. Vergl. besonders das S. 175 erwähnte Werk von Liebetanz.

Aehnliche Körper sind Strontium- und Baryumkarbid.



2. Strontium.

$Sr = 87,6.$

Strontium findet sich in der Natur ziemlich selten, hauptsächlich als Strontianit (Strontiumkarbonat; bes. bei Strontian, Schott-

land, woher der Name des Metalls) und als Coelestin (Strontiumsulfat). Seine Verbindungen sind denen des Calciums ähnlich.

Metallisches Strontium ist durch Elektrolyse von geschmolzenem Strontiumchlorid erhalten worden. Es ist messinggelb und besitzt das spez. Gewicht 2,5. An der Luft oxydirt es sich und verbrennt beim Erhitzen mit hellem Licht. Es zersetzt das Wasser schon bei gewöhnlicher Temperatur.

Von den Verbindungen des Strontiums seien folgende erwähnt:

Strontiumoxyd SrO wird am leichtesten durch Glühen von Strontiumnitrat erhalten. Mit Wasser verbindet es sich unter starker Erwärmung zu **Strontiumhydroxyd** $Sr(OH)_2$, das in Wasser leichter löslich ist als Calciumhydroxyd. Aus der wässerigen Lösung krystallisirt es mit 8 oder $9H_2O$. Beim Glühen zersetzt es sich in Strontiumoxyd und Wasser, jedoch schwieriger als Calciumhydroxyd.

Strontiumchlorid $SrCl_2 + 6H_2O$ krystallisirt aus Wasser in hexagonalen Tafeln, die an der Luft zerfliessen; es löst sich leicht in Alkohol.

Strontiumsulfat SO_4Sr ist in Wasser weit schwerer löslich als Calciumsulfat, aber weniger schwer als Baryumsulfat [1 L löst 107 mg bei 15^0].

Strontiumnitrat $(NO_3)_2Sr$ wird durch Auflösen von Strontiumkarbonat in Salpetersäure erhalten und ist in Wasser leicht löslich, nicht aber in Alkohol. Aus der warmen Lösung krystallisirt es wasserfrei in Oktaëdern, aus kalter Lösung aber mit 4 Molekülen Krystallwasser in monoklinen Prismen. Mit brennbaren Körpern gemischt, färbt es deren Flamme schön karminroth; es wird daher in der Feuerwerkerei angewandt.

Strontiumkarbonat CO_3Sr wird aus der wässerigen Lösung der Strontiumsalze durch lösliche Karbonate als amorphes unlösliches Pulver gefällt. Durch Glühen (1100^0) wird es in Strontiumoxyd und Kohlensäure zerlegt, jedoch schwieriger als Calciumkarbonat.

---

3. Baryum.

Ba = 137,4.

Baryum findet sich in der Natur in grösseren Massen als Schwerspath (Baryumsulfat) und als Witherit (Baryumkarbonat). Alle seine Verbindungen zeichnen sich durch ihr hohes spezifisches

Gewicht aus — daher auch der Name Baryum, von βαρὺς, schwer. Seinem allgemeinen Verhalten nach ist Baryum ein stärker basisches Metall als Strontium und Calcium (vgl. S. 355).

Zur Darstellung von Baryumsalzen kann Witherit in den betr. Säuren aufgelöst werden. Das technische Verfahren besteht darin, dass man Schwerspath mit Kohle und Chlorcalcium erhitzt, wobei neben Kohlenoxyd Chlorbaryum und Schwefelkalium entstehen:



$$BaSO_4 + 4C + CaCl_2 = BaCl_2 + CaS + 4CO$$

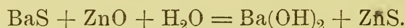
wovon sich nur Chlorbaryum in Wasser löst. Aus dem Chlorid werden die anderen Salze gewonnen (s. u.).

Metallisches Baryum ist, ebenso wie Strontium und Calcium, von Humphry Davy durch Elektrolyse dargestellt worden (1808); Bunsen benutzte dazu die geschmolzenen Chloride. Bequemer erhält man es auf folgende Weise. Man trägt in eine gesättigte heisse Lösung von Chlorbaryum Natriumamalgam ein; das Natrium verdrängt alsdann das Baryum, das mit dem Quecksilber ein Amalgam bildet. Das so erhaltene flüssige Baryumamalgam wird in Wasser geknetet, um alles Natrium zu entfernen und dann im Wasserstoffstrome bis zur Vertreibung des Quecksilbers erhitzt.

Baryum ist hellgelb und vom spezif. Gewicht 3,6. Es schmilzt in der Rothgluth, ist aber nur schwer verdampfbar. An der Luft wird es rasch oxydirt; es zersetzt Wasser, ähnlich wie Natrium, schon bei gewöhnlicher Temperatur sehr lebhaft.

Baryumoxyd BaO wird durch Glühen von Baryumnitrat als hellgraue, amorphe Masse vom spezif. Gewicht 5,5 erhalten, die in der Knallgasflamme schmelzbar ist. Mit Wasser bildet es unter starker Erwärmung Baryumhydroxyd.

Baryumhydroxyd $Ba(OH)_2$, Aetzbaryt, wird aus konzentrirten Lösungen der Baryumsalze durch Kali- oder Natronlauge nicht aber durch Ammoniak gefällt. Man erhält es im Grossen durch Glühen von Schwerspath mit Kohle, wobei Baryumsulfid entsteht; die wässrige Lösung desselben wird mit Zinkoxyd entschwefelt:



$$BaS + ZnO + H_2O = Ba(OH)_2 + ZnS.$$

Auch durch Erhitzen von Baryumkarbonat mit Kohle im Dampfstrom wird es gewonnen: $BaCO_3 + C + H_2O = Ba(OH)_2 + 2CO$. Bei gewöhnlicher Temperatur löst sich Aetzbaryt in 20 Theilen, beim Kochen in 3 Theilen Wasser. Aus der wässerigen Lösung krystallisirt er mit $8H_2O$ in tetragonalen Prismen oder Blättern. Die Lösung, Barytwasser genannt, ist stark alkalisch und verhält sich ähnlich wie Natron- und Kalilauge. An der Luft nimmt sie Kohlen-

dioxyd auf uud trübt sich unter Ausscheidung von Baryumkarkarbonat. In der Rothgluth schmilzt Aetzbaryt unzersetzt (wie die Aetzalkalien); beim Erkalten erstarrt er zu einer krystallinischen Masse.

Baryumsuperoxyd BaO_2 wird durch Erhitzen von Baryumoxyd (geglühtem Baryumnitrat) in einem Strome von trockner, Kohlensäure-freier Luft oder von Sauerstoff dargestellt; es enthält stets Baryumoxyd. Um das käufliche Superoxyd zu reinigen, verreibt man es mit Wasser zu einem Brei und sättigt nahezu damit kaltgehaltene, verdünnte Salzsäure. Zu der Lösung, die Baryumchlorid und Wasserstoffsuperoxyd enthält, fügt man überschüssiges Barytwasser. Es scheidet sich dann Baryumsuperoxydhydrat $BaO_2 + 8H_2O$ in glänzenden Schuppen aus, die beim Erwärmen leicht Wasser verlieren und zu einem weissen Pulver von Baryumsuperoxyd zerfallen. Unmittelbar aus Baryumoxyd erhaltenes Superoxyd ist eine harte graue Masse.

In verdünnten Säuren löst sich Baryumsuperoxyd unter Bildung von Wasserstoffsuperoxyd. Konzentrirte Schwefelsäure entwickelt aus ihm ozonhaltigen Sauerstoff. Beim starken Glühen (gegen 700°) zersetzt es sich in Baryumoxyd und Sauerstoff. Ueber seine Verwendung bei der technischen Darstellung von Sauerstoff s. S. 83. Es dient auch als Bleichmittel und zur Darstellung von Wasserstoffsuperoxyd; s. S. 107.

Baryumchlorid $BaCl_2$ (s. oben) krystallisirt aus wässeriger Lösung mit 2 Mol. H_2O in grossen rhombischen luftbeständigen Tafeln. Es löst sich leicht in Wasser und wirkt wie alle löslichen Baryumsalze giftig.

Baryumnitrat $(NO_3)_2Ba$ krystallisirt wasserfrei in glänzenden Oktaëdern, die sich in 12 Theilen kalten und 3 Theilen heissen Wassers lösen. Im Grossen wird es durch Versetzen konzentrirter Lösungen von Baryumchlorid mit Natronsalpeter dargestellt, wobei Baryumnitrat ausfällt. Es dient u. a. zur Bereitung von Grünfeuer.

Baryumsulfat SO_4Ba, schwefelsaures Baryum, findet sich in der Natur als Schwerspath in rhombischen Prismen krystallisirt; spezif. Gew. 4,6. Künstlich wird es durch Fällen der Baryumsalze mit Schwefelsäure als ein weisses amorphes Pulver erhalten, das in Wasser und Säuren nahezu unlöslich ist und unter dem Namen Permanentweiss als Anstrichfarbe zum Ersatz für das giftige und sich leicht schwärzende Bleiweiss benutzt wird.

Ueberschwefelsaures Baryum S_2O_8Ba (vgl. S. 215 u. 227), durch Verreiben des Ammoniumsalzes (s. S. 351) mit Barythydrat zu erhalten, krystallisirt beim Verdunsten seiner Lösung im Vakuum in Prismen mit

4 Mol. Krystallwasser. Es zersetzt sich sehr bald unter Bildung von Baryumsulfat, Schwefelsäure und Sauerstoff: $S_2O_8Ba + H_2O = SO_4Ba + SO_4H_2 + O$.

Baryumkarbonat CO_3Ba, kohlensaures Baryum, kommt in glänzenden rhombischen Krystallen als Witherit vor. Es wird aus den Lösungen der Baryumsalze durch lösliche Karbonate als weisses amorphes Pulver gefällt. In der Weissglühhitze schmilzt es; bei 1400—1500° verliert es Kohlendioxyd.

Baryumsulfid BaS, durch Glühen von Baryumsulfat mit Kohle erhalten, löst sich in Wasser unter Zersetzung in Baryumhydroxyd und Baryumhydrosulfid.

Erkennung der Verbindungen der Erdalkalimetalle. Die Karbonate und Phosphate der Metalle dieser Gruppe sind in Wasser nur äusserst wenig löslich; sie werden daher aus den wässerigen Lösungen der Salze durch die löslichen Karbonate und Phosphate der Alkalimetalle gefällt. Die Sulfate sind auch in Säuren sehr schwer löslich, sie werden daher auch aus sauren Lösungen durch lösliche Sulfate oder freie Schwefelsäure gefällt; die Fällung ist auch beim Calciumsulfat eine vollständige, wenn der Lösung Alkohol zugesetzt wird. Die Hydrate der Erdalkalimetalle, die ja in Wasser nicht unlöslich sind, werden durch Aetzkali und Aetznatron nur aus konzentrirten Lösungen abgeschieden. Kieselfluorwasserstoffsäure giebt nur in den Lösungen der Baryumsalze einen krystallinischen Niederschlag von Kieselfluorbaryum $SiFl_6Ba$; ebenso Kaliumchromat einen solchen von CrO_4Ba.

Kohlrausch und Rose bestimmten aus dem elektrischen Leitvermögen der Lösungen die Löslichkeit vieler der hier erwähnten sog. unlöslichen Salze. Nach ihnen vermag 1 Liter Wasser bei 15° zu lösen: 0,1 mg Jodsilber; 0,4 mg Bromsilber; 0,5 mg Quecksilberjodid; 1,7 mg Chlorsilber; 3,1 mg Quecksilberchlorür; 2,6 mg Baryumsulfat; 107 mg Strontiumsulfat; 2070 mg Calciumsulfat; 13 mg Calciumkarbonat; 24 mg Baryumkarbonat; 3,8 mg Baryumchromat; 0,2 mg Bleichromat; 9 mg Magnesiumoxydhydrat. Vergl. Zeitschrift f. anorg. Chem. 5 (1894) 237.

Die in der Hitze flüchtigen Verbindungen dieser Metalle färben die nicht leuchtende Bunsenflamme in sehr bezeichnender Weise. Calciumsalze färben röthlich gelb, Strontiumsalze kräftig karminroth, Baryumsalze gelblich grün. Das Calciumspektrum zeigt mehrere Linien in gelb und orange, ausserdem noch eine grüne und violette Linie (vgl. die Spektraltafel). Das Spektrum des Strontiums enthält ausser mehreren rothen Linien zwei sehr charakteristische Linien — eine orangfarbige und eine blaue. Das Baryumspektrum

endlich besteht aus mehreren orangenen, gelben und grünen Linien, woraus sich besonders eine hellgrüne hervorhebt.

Diammoniumverbindungen.

In ähnlicher Beziehung wie Ammoniak NH_3 zu den einwerthigen Alkalimetallen (s. S. 350) steht das Seite 139 u. 147 erwähnte, von Curtius entdeckte Hydrazin oder Diamid N_2H_4 zu den zweiwerthigen Erdalkalimetallen. Allerdings wirkt Diamid nicht, wie man hiernach erwarten sollte, als ausschliesslich zweisäurige Base, vielmehr ist es in seinen beständigsten Verbindungen ebenso einsäurig wie Ammoniak. In den zweisäurigen Verbindungen kann man, als Gegenstück zu dem Radikal „Ammonium" ein zweiwerthiges Radikal Diammonium $\overset{II}{N_2H_6}$ annehmen und dieselben dadurch an die Seite der Baryum-, Strontium- und Calciumsalze stellen. Die Aehnlichkeit des Diammoniums mit den Erdalkalimetallen äussert sich auch in der Schwerlöslichkeit des Sulfats, ferner in dem Unvermögen, Alaune zu bilden.

Andrerseits aber zeigt das Diamid Eigenschaften, durch die es sich den Alkalimetallen nähert. Denn das Diamidhydrat $N_2H_4,H_2O = N_2H_5.OH$ verhält sich gewöhnlich wie eine einsäurige Base. Das Chlorid $N_2H_6Cl_2$ zerfällt schon unter 100^0 in Salzsäure und das Chlorid N_2H_5Cl, das ohne völlige Zerstörung beim Erhitzen keine Salzsäure mehr abgiebt. Das Hydrat $N_2H_4,2H_2O = N_2H_6(OH)_2$ ist nur in wässeriger Lösung beständig und geht beim Eindampfen in das unzersetzt siedende $N_2H_4.H_2O = N_2H_5.OH$ über. Es giebt nur ein Nitrat der Zusammensetzung $N_2H_4.NO_3H$, nur ein Rhodanat $N_2H_4.SCNH$, nur ein Stickstoffdiammonium $N_2H_4.N_3H$.

Aus alledem geht hervor, dass in den Verbindungen des Diamids sowohl das zweiwerthige Radikal N_2H_6 als auch das einwerthige N_2H_5 auftritt, und ferner, dass die Verbindungen, die das Radikal N_2H_5 enthalten, die beständigeren sind.

Unbeständige Diammoniumverbindungen:

$N_2H_6{}^{OH}_{OH}$	$N_2H_6{}^{Cl}_{Cl}$	$N_2H_6{}^{J}_{J}$	$N_2H_6SO_4$
Dihydrat	Dichlorid	Dijodid	Sulfat.

Beständige Diammoniumverbindungen:

$N_2H_5.OH$	$N_2H_5.Cl$	$N_2H_5.J$	$(N_2H_5)_2SO_4$	$N_2H_5NO_3$
Monohydrat	Monochlorid	Monojodid	Semisulfat	Nitrat.

Die Hydrazinsalze krystallisiren gewöhnlich gut; kennzeichnend für sie ist ihr starkes Reduktionsvermögen: aus ammoniakalischer Silberlösung wird metallisches Silber, aus alkalischer Kupferlösung (Fehling'sche Lösung) Kupferoxydul und metallisches Kupfer, aus saurer Goldchloridlösung Gold (Unterschied von Hydroxylamin) abgeschieden. Sie wirken stark giftig. Durch salpetrige Säure entsteht daraus bei vorsichtigem Arbeiten Stickstoffwasserstoff: $N_2H_4 + NO_2H = N_3H + 2H_2O$, sonst Stickstoff. Auf Zusatz von Kupfersulfat zu Hydrazinsalzlösungen scheidet sich ein schwerlösliches Doppelsalz $CuSO_4,(N_2H_5)_2SO_4$ aus, das zur Abscheidung von Hydrazin aus Lösungen und Gemischen benutzt werden kann. Auch die entsprechenden Doppelsalze mit den Sulfaten von Nickel, Kobalt, Eisen-

oxydul, Mangan, Cadmium und Zink sind schwerlöslich und wasserfrei. Ueber Nachweis durch Benzaldehyd (Benzalazin, Schmelzp. 93⁰) s. organ. Chemie. Vgl. Curtius u. Schrader, Journ. f. prakt. Chem. **50** (1894) 311.

Diammoniumsulfat, $N_2H_4.H_2SO_4 = \overset{II}{(N_2H_6)}SO_4$, kann aus den Lösungen aller anderen Hydrazinsalze durch Ausfällen mit Schwefelsäure erhalten werden. Glasglänzende Tafeln; in ungefähr 33 Theilen Wasser von 20^0 löslich. Verpufft bei raschem Erhitzen.

Diammoniumchlorid $N_2H_4.2HCl = \overset{II}{(N_2H_6)}Cl_2$, aus dem Sulfat durch Umsetzen mit Chlorbaryum zu erhalten, bildet grosse, glasglänzende Oktaëder. Ist in Wasser leicht löslich; schmilzt gegen 200^0 unter Zersetzung; geht schon bei 100^0 allmählich in das Monohydrat über.

Aus dem Hydrazinsulfate kann durch Destillation mit Kalilauge

Hydrazinhydrat (Diammoniummonohydrat) $N_2H_4.H_2O = \overset{I}{(N_2H_5)}OH$ dargestellt werden. Es bildet eine lichtbrechende, etwas schwer bewegliche, an der Luft deutlich rauchende Flüssigkeit, die bei 739,5 mm Druck bei $118{,}5^0$ siedet. Es besitzt einen schwachen, aber nicht an Ammoniak erinnernden Geruch, schmeckt laugenartig, ist hygroskopisch und zieht Kohlensäure aus der Luft an. Mit Alkohol und Wasser mischt es sich in allen Verhältnissen. Unter -40^0 erstarrt es zu einer blättrig-krystallinischen Masse. Sein spez. Gew. beträgt 1,03 bei 21^0. In Wasser sinkt es unter und mischt sich erst nach längerer Zeit damit. Rein oder in starker Lösung ist es haltbar; verdünnte wässrige Lösungen zersetzen sich mit der Zeit vollständig. Es verflüchtigt sich schon bei gewöhnlicher Temperatur sehr stark. Seine Lösung und seine Dämpfe färben rothes Lackmuspapier blau. Bei 171^0 und 760 mm Druck zerfällt es (der Dampfdichte nach) in Hydrazin und Wasser, im Vakuum bei 100^0 dagegen verdampft es unzersetzt. Auf viele Oxyde wirkt es stark reduzirend, auf Chromsäure und auf Quecksilberoxyd unter Explosion. Ueber seinen chemischen Bau ist noch nichts mit Sicherheit bekannt. [Vgl. Curtius u. Schulz, Journ. f. prakt. Chem. **42** (1890) 521, Curtius u. Schrader (ebenda **50** (1894) 318]. Durch Destillation des Hydrats mit Baryumoxyd unter vermindertem Druck kann das nur $5^1/_2{}^0$ niedriger siedende, stark rauchende, brennbare Diamid abgeschieden werden; vergl. S. 147.

Diammoniummonochlorid $N_2H_4.HCl = \overset{I}{(N_2H_5)}Cl$, durch Erhitzen des Dichlorids erhalten, krystallisirt in langen weissen Nadeln, Schmelzp. 89^0. Leicht löslich in Wasser.

Diammoniumsemisulfat $(N_2H_4)_2.H_2SO_4 = \overset{I}{(N_2H_5)}_2SO_4$ bildet sich beim Neutralisiren von Hydrazinhydrat mit Schwefelsäure. Es krystallisirt in grossen, zerfliesslichen Tafeln, die bei 85^0 schmelzen.

Bemerkenswerth ist noch das von Curtius aus Stickstoffammonium und Hydrazinhydrat dargestellte **Stickstoffdiammonium** $N_5H_5 = N_2H_4.N_3H = \overset{I}{(N_2H_5)}N_3$, das Diammoniumsalz der Stickstoffwasserstoffsäure. Das andere Salz, $N_8H_6 = N_2H_4.(N_3H)_2 = (N_2H_6)^{II}(N_3)_2$, das dem oben beschriebenen Dichlorid entsprechen würde, konnte nicht erhalten werden. Stickstoffdiammonium (Diammoniummonazid, wenn man die stickstoffwasserstoffsauren Salze als Azide bezeichnet) besteht aus grossen glasglänzenden Prismen, die gegen 50^0 schmelzen, an der Luft zerfliessen und sich bei

gewöhnlicher Temperatur, leichter noch mit Wasser- und Alkoholdämpfen verflüchtigen. In Alkohol ist das Salz schwer löslich. Es brennt angezündet mit gelber Flamme ruhig ab, ohne Rauchbildung, ohne Rückstand. Durch schnelles Erhitzen an der Luft, bei Berührung mit weissglühendem Draht, durch Entzündung mittelst detonirender Metallazide oder Knallquecksilber tritt furchtbare Explosion ein, auch wenn das Salz zerflossen ist [Berl. Ber. **24** (1891) 3348; vgl. auch Stickstoffammonium, S. 351].

---

2. Metalle der Magnesiumgruppe.

Zu dieser Gruppe rechnet man gewöhnlich Beryllium, Magnesium, Zink und Cadmium. Indessen sind diese Metalle nicht ganz gleichartig — wie das ihrer Stellung im periodischen System entspricht (vgl. S. 355). Die meisten Abweichungen von den anderen zeigt Beryllium, das sich dem Aluminium nähert, während bei Magnesium manches an Zink und Cadmium, anderes an die Erdalkalimetalle Calcium, Strontium und Baryum erinnert. Die Aehnlichkeit mit diesen äussert sich in der basischen Natur des Magnesiumoxydes; die mit Zink und Cadmium hauptsächlich in dem Isomorphismus der Verbindungen.

Beryllium und Magnesium stehen zu Calcium, Strontium und Baryum in ganz ähnlicher Beziehung wie Lithium und Natrium zu den Metallen der Kaliumgruppe. Die alkalische Natur der Erdalkalimetalle, die vom Baryum zu Calcium stufenweise abnimmt (vgl. S. 355), ist in Magnesium und Beryllium, mit den niedrigsten Atomgewichten, noch mehr abgeschwächt. Magnesium und Beryllium vermögen Wasser selbst in der Siedehitze nur schwierig zu zerlegen. Ihre Oxyde und Hydroxyde sind in Wasser nahezu unlöslich; die Hydroxyde zersetzen sich bei schwachem Erhitzen in die Oxyde und Wasser. Ihre kohlensauren Salze sind sehr unbeständig; auch ihre Chloride zerfallen schon beim Trocknen theilweise in Oxyd und Chlorwasserstoff. Noch schärfer unterscheiden sich Magnesium und Beryllium von den Erdalkalimetallen durch die Löslichkeit ihrer Sulfate.

Aehnliche Eigenschaften finden wir bei Zink und Cadmium wieder, die mit Beryllium und Magnesium eine engere Gruppe bilden. Auch Zink und Cadmium vermögen Wasser in der Siedehitze nicht zu zerlegen, ihre Hydroxyde sind in Wasser unlöslich und wenig beständig, ihre Karbonate und Chlorverbindungen erleiden leicht Zersetzung, ihre Sulfate sind in Wasser leicht löslich. Die Aehnlichkeit äussert sich ferner im Isomorphismus ihrer meisten Verbindungen. So krystallisiren Magnesium- und Zinksulfat mit 7 Mol. Wasser in übereinstimmenden Formen. Lässt man die Lösung

eines Gemenges beider Salze krystallisiren, so erhält man einheitliche Krystalle mit wechselnden Mengen Zink und Magnesium; die Bildung solcher isomorpher Mischungen in beliebigen Verhältnissen ist ein Kennzeichen für den Isomorphismus chemisch ähnlicher Verbindungen (s. S. 297).

Der Unterschied zwischen Beryllium und Magnesium einerseits und Zink und Cadmium andrerseits spricht sich deutlich in ihren spezif. Gewichten aus. Während jene zwei Elemente geringe spezif. Gewichte besitzen (Be—1,8, Mg—1,74), gehören Zink und Cadmium (mit den spezif. Gewichten 7,1 resp. 8,6) zu den sogenannten Schwermetallen (vgl. S. 293).

Einem Unterschied im spezif. Gewicht entsprechen auch Unterschiede im chemischen Verhalten. Die leichten Metalle (besonders die Alkali- und Erdalkalimetalle) bilden in Wasser leicht lösliche, wenig beständige Schwefelverbindungen, während die Sulfide aller Schwermetalle in Wasser und auch in verdünnten Säuren unlöslich sind; dem entsprechend werden nicht Magnesium und Beryllium, wohl aber Zink und Cadmium durch Schwefelwasserstoff oder Schwefelalkalien aus den Lösungen ihrer Salze als Schwefelmetalle gefällt. Ferner werden die Oxyde der Leichtmetalle durch Glühen mit Kohle nur dann reduzirt, wenn sie leicht schmelzbar sind (wie Kalium- und Natriumoxyde); die Schwermetalle dagegen werden aus ihren Oxyden durch Kohle leicht ausgeschieden; so werden denn auch Zinkoxyd und Cadmiumoxyd durch Kohle leicht, dagegen die Oxyde des Magnesiums und Berylliums nicht reduzirt.

---

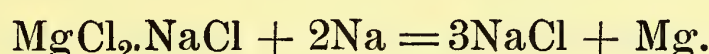
1. Magnesium.

Mg = 24,36.

Magnesium ist in der Natur sehr verbreitet; es begleitet fast immer Calcium in dessen Verbindungen. Sein kohlensaures Salz kommt in derben Massen als Magnesit, in Rhomboëdern krystallisirt als Talkspath vor. Der Dolomit, der mächtige Gebirgszüge bildet, ist ein isomorphes Gemenge von Calcium- und Magnesiumkarbonat. Ferner findet sich Magnesium in den meisten natürlichen Silikaten; seine löslichen Salze sind in fast allen natürlichen Wässern enthalten; in Verbindung mit Alkalisalzen bilden sie die wichtigsten der Stassfurter Abraumsalze. Vergl. S. 325.

Metallisches Magnesium kann durch Elektrolyse von Chlormagnesium (Bunsen 1852), oder durch Erhitzen desselben mit Na-

trium (Bussy 1830) erhalten werden. Man gewinnt es leichter durch Erhitzen der Doppelsalze von Chlormagnesium und Chlornatrium oder Chlorkalium mit metallischem Natrium und mit Flussspath als Flussmittel:



$$MgCl_2.NaCl + 2Na = 3NaCl + Mg.$$

Gegenwärtig wird Magnesium fabrikmässig durch Elektrolyse von geschmolzenem Karnallit dargestellt; vergl. Dammer, Chemische Technologie Bd. II (1895).

Magnesium ist ein glänzendes, fast silberweisses Metall vom spezif. Gewicht 1,74. Es ist zähe und dehnbar und kann in der Wärme zu Draht gepresst und in dünne Bänder ausgewalzt werden. Es schmilzt gegen 700^0 und destillirt bei heller Rothgluth. Bei gewöhnlicher Temperatur oxydirt es sich an der Luft kaum; beim Erhitzen verbrennt es mit äusserst starkem, weissem Lichte, indem das nicht vergasende Magnesiumoxyd zum Glühen erhitzt wird. Das Magnesiumlicht ist sehr reich an chemisch wirksamen Strahlen und wird daher zum Photographiren bei künstlicher Beleuchtung benutzt. Anstatt reinen Magnesiums wendet man gewöhnlich eine Legirung mit Zink an, die fast ebenso hell brennt. Wegen der starken Lichtentwicklung findet Magnesium auch vielfach in der Feuerwerkerei Anwendung (Magnesiumfackeln).

Wasser wird durch Magnesium beim Kochen sehr langsam zersetzt. In verdünnten Säuren löst sich Magnesium unter Wasserstoffentwicklung leicht zu Salzen; durch die Alkalien wird es nicht angegriffen. Sehr viele Metalloxyde und Säuren geben, mit Magnesiumpulver erhitzt, ihren Sauerstoff ab und werden dadurch reduzirt (vergl. S. 273).

Magnesiumoxyd MgO oder **Magnesia** bildet sich beim Verbrennen des Magnesiums; gewöhnlich wird es durch Glühen des Hydroxydes oder des Karbonates erhalten (*Magnesia usta*). Es ist ein weisses, sehr voluminöses, amorphes Pulver, das in der Medizin Verwendung findet. Die gelind geglühte Magnesia verbindet sich mit Wasser unter schwacher Erwärmung zu Magnesiumhydroxyd. — In Stassfurt wird aus Chlormagnesiumlaugen, die bei der Darstellung von Chlorkalium fallen, eine sehr gute Magnesia dargestellt, die zu feuerfesten Steinen Verwendung findet (s. S. 325).

Magnesia leitet bei hoher Temperatur die Elektrizität und kann alsdann durch den Strom zum Glühen und Leuchten gebracht werden. Wenn demnach kleine dünne Hohlzylinder aus Magnesia durch eine Hülfswärmequelle bis zur Leitfähigkeit erwärmt werden, so können sie zur Erzeugung von elektrischem Glühlichte dienen (Nernst).

Magnesiumhydroxyd $Mg(OH)_2$ wird aus den Lösungen der

Magnesiumsalze durch Kali- oder Natronlauge als gallertartiger Niederschlag gefällt, der, bei 100° getrocknet, ein weisses amorphes Pulver bildet. Es ist in Wasser und in Alkalien nahezu unlöslich; feuchtes rothes Lackmuspapier wird jedoch davon gebläut. Durch Lösungen der Ammoniumsalze wird es ziemlich leicht gelöst, wobei sich lösliche Doppelsalze bilden. Das Magnesiumhydroxyd zieht an der Luft Kohlendioxyd an und bildet Magnesiumkarbonat. Bei schwachem Glühen zersetzt es sich in Magnesiumoxyd und Wasser.

Magnesiumchlorid $MgCl_2$ findet sich in geringer Menge in vielen Mineralquellen. Man erhält es durch Auflösen des Karbonates oder Oxydes in Salzsäure; im Grossen gewinnt man es als Nebenprodukt bei der technischen Darstellung von Chlorkalium (s. S. 325). Beim Verdunsten der Lösung krystallisirt es mit $6H_2O$ in zerfliesslichen Krystallen, die mit Calciumchlorid isomorph sind. Beim Erhitzen verlieren die Krystalle Wasser; zugleich aber findet eine theilweise Zersetzung des Magnesiumchlorids in Oxyd und Chlorwasserstoff statt:



$$MgCl_2 + H_2O = MgO + 2HCl.$$

Da das Magnesiumchlorid in grossen Mengen bei verschiedenen technischen Verfahren gewonnen wird, so ist vielfach versucht worden, diese Reaktion zur Darstellung von Salzsäure zu verwerthen, indem man über erhitztes Magnesiumchlorid Wasserdampf leitet. Neuerdings dampft man die betr. Laugen ein und entwässert das Magnesiumchlorid, wobei es zum Theil in Salzsäure und Magnesiumoxyd zerfällt; das zurückbleibende Magnesiumoxychlorid liefert beim Erhitzen im Luftstrome Magnesiumoxyd und Chlor (Weldon-Pechiney; vergl. S. 43).

Zur Gewinnung von wasserfreiem Magnesiumchlorid fügt man zu der wässerigen Magnesiumchlorid-Lösung Chlorammonium hinzu. Es bildet sich dann das Doppelsalz $MgCl_2.NH_4Cl + 6H_2O$. Beim Erhitzen verliert dasselbe zuerst Wasser und dann bei etwa 460° Chlorammonium; es hinterbleibt wasserfreies Magnesiumchlorid. Wasserhaltiges Magnesiumchlorid lässt sich auch durch Erhitzen im Salzsäurestrom in wasserfreies verwandeln. Dieses bildet eine blättrig-krystallinische Masse, die bei 708° schmilzt und bei starker Rothglut unzersetzt destillirt; an der Luft zerfliesst es schnell.

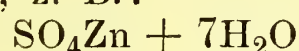
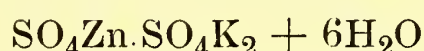
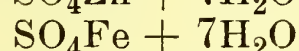
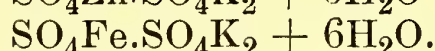
Aehnliche Doppelsalze wie mit Chlorammonium bildet das Chlormagnesium auch mit Chlorkalium und Chlorcalcium. Das Kaliumdoppelsalz $MgCl_2.KCl + 6H_2O$ findet sich als Karnallit in beträchtlichen Ablagerungen bei Stassfurt (v. S. 325).

Magnesiumsulfat SO_4Mg, schwefelsaures Magnesium, gewöhnlich Bittersalz genannt, findet sich im Meerwasser und in vielen Mineralquellen (den Bitterwässern). Mit wechselndem Wassergehalte kommt es als Kieserit in grösseren Ablagerungen bei Stassfurt

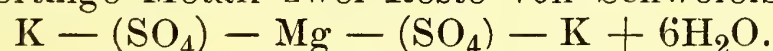
vor. Bei gewöhnlicher Temperatur krystallisirt es aus Wasser mit 7 Mol. Wasser (Bittersalz) in vierseitigen rhombischen Prismen, die in Wasser leicht löslich sind (bei 0° in 2 Theilen Wasser). Es hat einen bitter-salzigen Geschmack und dient als Abführmittel. Aus einer 70° warmen Lösung krystallisirt Magnesiumsulfat mit 6 Mol. Wasser; bei 0° aber mit 12 Mol. Wasser. Auf 150° erhitzt, verlieren diese Hydrate ihr Krystallwasser, mit Ausnahme eines Moleküls, das erst über 200° entweicht. Ein Molekül Wasser ist demnach im Magnesiumsulfat fester gebunden als die anderen Moleküle. Aehnlich verhalten sich auch viele andere mit Wasser krystallisirende Salze: das fester gebundene nennt man Konstitutionswasser.

Magnesiumsulfat bildet mit Kalium- und Ammoniumsulfat Doppelsalze, die mit 6 Mol. Wasser in monoklinen Prismen krystallisiren, z. B.: $SO_4Mg.SO_4K_2 + 6H_2O$.

Dem Magnesiumsulfat sehr ähnlich sind die Sulfate von Zink und mehreren anderen Metallen, wie Eisen, Kobalt, Nickel, in der zweiwerthigen Verbindungsform (als Oxydule). Ihre Sulfate krystallisiren mit $7H_2O$ und sind mit einander isomorph. Mit Kalium- und Ammoniumsulfat bilden sie Doppelsalze, die mit $6H_2O$ krystallisiren und ebenfalls untereinander isomorph sind, z. B.:


$SO_4Zn + 7H_2O$

$SO_4Zn.SO_4K_2 + 6H_2O$

$SO_4Fe + 7H_2O$

$SO_4Fe.SO_4K_2 + 6H_2O$.

Der Bau dieser Doppelsalze kann in ähnlicher Weise aufgefasst werden, wie der von Kalium-natriumsulfat oder von gemischten Salzen anderer mehrbasischer Säuren (v. S. 304). Man kann annehmen, dass im gegebenen Falle das zweiwerthige Metall zwei Reste von Schwefelsäure verbindet:


$$K - (SO_4) - Mg - (SO_4) - K + 6H_2O.$$

Magnesiumphosphate. Das tertiäre Phosphat $(PO_4)_2Mg_3$ begleitet in geringer Menge das tertiäre Calciumphosphat in den Knochen und der Pflanzenasche. Das sekundäre Phosphat $PO_4MgH + 7H_2O$ wird aus den löslichen Magnesiumsalzen durch Dinatriumphosphat (PO_4Na_2H) als ein in Wasser schwerlöslicher Niederschlag gefällt. Bei Gegenwart von Ammoniak und Ammoniumsalzen wird das in Wasser unlösliche Magnesium-Ammoniumphosphat $PO_4Mg(NH_4) + 6H_2O$ als krystallinisches Pulver gefällt. Dieses Doppelsalz findet sich im Guano, bildet sich beim Faulen des Harns, und ist zuweilen die Veranlassung zur Bildung von Harnsteinen. Das primäre Salz $(PO_4H_2)_2Mg$ ist nicht erhalten worden.

Die Magnesiumsalze der Arsensäure (AsO_4H_3) sind denen der Phosphorsäure sehr ähnlich. Magnesium-Ammoniumarseniat $AsO_4Mg(NH_4) + 6H_2O$ ist ebenfalls in Wasser sehr schwer löslich.

Magnesiumkarbonat CO_3Mg findet sich in der Natur in Rhom-

boëdern krystallisirt (mit Kalkspath isomorph) als Magnesitspath, in derben Massen als Magnesit. In Verbindung mit Calciumkarbonat bildet es den Dolomit, welchem die Formel $CO_3Ca.CO_3Mg$ zukommt; gewöhnlich enthält er jedoch überschüssiges Calciumkarbonat. Fügt man zu der wässerigen Lösung eines Magnesiumsalzes Natrium- oder Kaliumkarbonat, so entweicht etwas Kohlendioxyd und wird ein weisser Niederschlag gefällt, der aus einem Gemenge von Magnesiumkarbonat und Magnesiumhydroxyd besteht. Trocknet man den Niederschlag bei niedriger Temperatur, so erhält man ein weisses, sehr voluminöses Pulver, dessen Zusammensetzung meistens der Formel $Mg(OH)_2.3CO_3Mg + 4H_2O$ entspricht: die medizinisch angewandte *Magnesia alba*. Vertheilt man Magnesia alba in Wasser und leitet Kohlendioxyd ein, so löst sie sich auf; beim Stehen an der Luft scheiden sich aus der Lösung Krystalle von neutralem Karbonat $CO_3Mg + 3H_2O$ aus, das beim Kochen mit Wasser unter Abspaltung von Kohlendioxyd wieder in das basische Karbonat übergeht. Der natürlich vorkommende Magnesit CO_3Mg erleidet beim Kochen mit Wasser keine Zersetzung und wird erst über 300^0 in Magnesiumoxyd und Kohlensäure zerlegt. Frisch dargestelltes Magnesiumkarbonat löst sich in sauren kohlensauren Alkalien und krystallisirt daraus als $4MgCO_3 + 15H_2O$.

Mit Kalium- und Ammoniumkarbonat bildet Magnesiumkarbonat isomorphe Doppelsalze, z. B. $CO_3Mg.CO_3K_2 + 4H_2O$.

Unter den **Silikaten** des Magnesiums erwähnen wir den Olivin (SiO_4Mg_2), Serpentin ($Si_2O_7Mg_3 + 2H_2O$), Talk $Si_5O_{14}Mg_4$) und Meerschaum ($Si_3O_8Mg_2 + 2H_2O$). Sehr zahlreich sind die gemischten Silikate von Magnesium und Calcium; hierher gehören die Augite, die Hornblenden und der Asbest.

Stickstoffmagnesium Mg_3N_2. Das schon mehrfach erwähnte Stickstoffmagnesium (s. S. 127, 138, 140), ist eine leichte, poröse, gelbliche Masse. Briegleb und Geuther fanden, dass Magnesium zu dieser Verbindung verbrennt, wenn es im Ammoniakstrom erhitzt wird: $Mg_3 + 2NH_3 = Mg_3N_2 + 3H_2$. Auch wenn Magnesium in Stickstoff erhitzt wird, geht es in reines Stickstoffmagnesium über. Mit Wasser erhitzt sich dieses zum Sieden, wobei grosse Mengen Ammoniak entweichen [vergl. Paschkowezky, Journ. f. prakt. Chem. **47** (1893) 89].

Erkennung der Magnesiumverbindungen. Aus löslichen Magnesiumsalzen wird durch Kali- und Natronlauge Magnesiumhydroxyd gefällt; Kalium- und Natriumkarbonat fällen basisches Magnesiumkarbonat. Die Niederschläge sind in reinem Wasser und in Alkalien fast unlöslich, lösen sich aber leicht in Lösungen von Ammoniumsalzen; bei deren Gegenwart bringen daher weder die freien Alkalien noch ihre Karbonate eine Fällung

hervor. Dinatriumphosphat fällt bei Gegenwart von Ammoniak in Wasser unlösliches Magnesium-Ammoniumphosphat $PO_4Mg(NH_4) + 6H_2O$.

---

2. Beryllium.

Be = 9,1.

Beryllium nimmt unter den Metallen der zweiten Gruppe eine ähnliche Stellung ein, wie Lithium unter denen der ersten Gruppe (vergl. S. 320 u. 355); in beiden Elementen, die in ihrer Gruppe das niedrigste Atomgewicht besitzen, sind die Gruppeneigenschaften beträchtlich abgeschwächt oder noch nicht zum Ausdruck gelangt. Wie das Lithium sich dem Magnesium anschliesst, so nähert sich das Beryllium dem Aluminium. Gleich diesem wird das Beryllium durch Salpetersäure fast gar nicht angegriffen, löst sich aber leicht, unter Entwicklung von Wasserstoff, in Kali- und Natronlauge. Berylliumoxyd löst sich wie Aluminiumoxyd in den Alkalien; es wird auch von ihm fast stets in seinen natürlichen Verbindungen begleitet. Indessen steht das Beryllium in seinen meisten Verbindungen dem Magnesium viel näher als dem Aluminium. Durch die Bestimmung der Dampfdichte des Berylliumchlorides und organischer Berylliumverbindungen, durch die Siedepunktserhöhung von Pyridin, wenn Chlorberyllium darin aufgelöst ist (s. S. 314), ist Atomgewicht und Werthigkeit des Berylliums festgestellt.

Beryllium kommt in der Natur nur selten vor, hauptsächlich im Beryll, einem Doppelsilikate von Aluminium und Beryllium $(SiO_3)_6Al_2Be_3$. Smaragd hat dieselbe Zusammensetzung; er ist nur durch eine geringe Menge Chromoxyd grün gefärbt (*βήρυλλος*, ein meergrüner Edelstein). In diesen Edelsteinen wurden 1797 die Beryllerde durch Vauquelin entdeckt. Im Leukophan findet sich Beryllium als Silikat neben Aluminium, Fluor und Natrium, ebenso im Gadolinit neben Eisenoxydul mit Yttrium, Cer, Lanthan, und anderen seltenen Erden.

Das metallische Beryllium wird durch Glühen von Chlorberyllium oder besser von Chlorberyllium-Chlorkalium oder von Fluorberylliumkalium $BeFl_2,2KFl$ mit Natrium oder durch Elektrolyse von $BeFl_2,KFl$ erhalten. Es ist ein weisses, dehnbares, glänzendes Metall vom spezif. Gewicht 1,8. Seine spezif. Wärme beträgt bei gewöhnlicher Temperatur 0,408, die Atomwärme daher 3,7 (vgl. S. 296). Es zersetzt kochendes Wasser nicht. Bei gewöhnlicher Temperatur oxydirt es sich an der Luft nicht. Wenn es fein vertheilt an der Luft erhitzt wird, verbrennt es mit sehr hellem Lichte. Durch verdünnte Salzsäure und Schwefelsäure, wie auch durch Kali- und Natronlauge wird es leicht gelöst.

Berylliumchlorid $BeCl_2$ wird ähnlich dem Aluminiumchlorid durch Glühen eines Gemenges von Berylliumoxyd und Kohle im Chlorstrom erhalten. Es sublimirt in glänzenden Nadeln, die an der Luft zerfliessen. Seine Dampfdichte entspricht der Molekularformel $BeCl_2 = 79,9$ (Nilson). Reines Chlorid giebt mit Wasser eine farblose Lösung; es krystallisirt daraus mit $4H_2O$; beim Trocknen zersetzt es sich zum Theil, ähnlich wie Magnesiumchlorid.

Die Salze des Berylliums haben einen süsslichen Geschmack, weshalb es früher auch Glycium genannt wurde. Ammoniak scheidet aus den löslichen Salzen einen weissen gelatinösen Niederschlag von **Berylliumhydroxyd** $Be(OH)_2$ aus. Er löst sich leicht in Kali- und Natronlauge und in einer Mischung von Ammoniak und Ammoniumkarbonat, wird aber beim Kochen daraus wieder abgeschieden. Beim Erhitzen zerfällt das Hydroxyd in Wasser und **Berylliumoxyd** BeO, ein weisses amorphes Pulver vom spezif. Gewicht 2,96.

Berylliumsulfat SO_4Be krystallisirt aus Wasser je nach der Temperatur mit 4 oder 7 Mol. Wasser; bei 105° enthält es noch 2 Mol., bei 250—260° wird es wasserfrei. Mit Magnesiumsulfat krystallisirt es nicht in isomorpher Mischung. Das Doppelsalz $SO_4Be.SO_4K_2 + 2H_2O$ ist in Wasser schwer löslich.

Wegen Reindarstellung von Berylliumverbindungen vgl. Krüss und Moraht, Berl. Ber. **23** (1890), 727 und Ann. Chem. **262** (1891), 38.

---

3. Zink.

$Zn = 65,4.$

Die natürlich vorkommenden Verbindungen von Schwermetallen besitzen gewöhnlich hohes spez. Gewicht und Metallglanz und finden sich in den älteren krystallinischen Gesteinen als Gänge und Adern abgelagert. Sie werden Erze genannt. Die wichtigsten Zinkerze sind Edelgalmei (Zinkkarbonat CO_3Zn), gewöhnlicher Galmei (ein Gemenge von Zinksilikat und Zinkkarbonat), Kieselzinkerz ($SiO_4Zn_2 + H_2O$) und Zinkblende (Schwefelzink ZnS). Die Hauptfundorte dieser Erze liegen in Nord-Amerika, Schlesien, Rheinpreussen, Belgien, Westfalen, Gross-Britannien, Frankreich und Spanien. Zur Abscheidung des metallischen Zinks wird der Galmei oder die Zinkblende durch Rösten an der Luft in Zinkoxyd übergeführt und dieses mit Kohle gemengt in thönernen zylindrischen Röhren geglüht. Hierbei wird das Oxyd reduzirt:



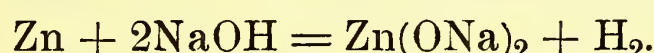
$$ZnO + C = Zn + CO;$$

das frei gewordene Zink destillirt über. In den Vorlagen sammelt sich neben geschmolzenem, zu festen Massen erstarrenden Zink auch ein graues Pulver, der Zinkstaub, an, das aus einem Gemenge von Zinkoxyd mit fein zertheiltem metallischen Zink besteht. Zinkstaub wird in den Laboratorien als starkes Reduktionsmittel angewandt. Ueber Reinigen von Zink vergl. Mylius und Fromm, Zeitschr. anorg. Chem. **9** (1895) 144.

Metallisches Zink besitzt eine bläulichweisse Farbe und zeigt grob-krystallinischen Bruch; sein spezif. Gewicht beträgt 7—7,1. Bei gewöhnlicher Temperatur ist es spröde und lässt sich pulvern;

bei 100—150° wird es geschmeidig und kann in dünne Blätter gewalzt und zu Draht ausgezogen werden. Bei 200° wird es wieder spröde und lässt sich dann leicht zerstossen. Es schmilzt gegen 420° und destillirt gegen 950°.

An feuchter Luft bedeckt sich Zink mit einer dünnen Schicht von basischem Karbonat. An der Luft erhitzt, verbrennt es mit sehr hellem, bläulich-weissen Lichte zu Zinkoxyd. Dichtes Zink zersetzt Wasser nur in der Rothgluth; Zinkstaub wirkt aber schon bei gewöhnlicher Temperatur darauf ein. Von verdünnten Säuren wird völlig reines Zink bei gewöhnl. Temperatur nur sehr langsam angegriffen; durch Kali oder Natronlauge, wie auch durch Ammoniak, wird es beim Kochen unter Wasserstoffentwicklung gelöst:



$$Zn + 2NaOH = Zn(ONa)_2 + H_2.$$

Wegen seiner geringen Veränderlichkeit an der Luft wird Zink als Blech, zum Gusse von Bildwerken und Bauschmuck und zum Ueberziehen von Eisenblech (galvanisirtes Eisen) vielfach verwendet. Auch bildet es einen Bestandtheil vieler wichtiger Legirungen, z. B. von Messing und Argentan.

Zinkhydroxyd $Zn(OH)_2$ wird aus den wässerigen Lösungen der Zinksalze durch Alkalien als weisses amorphes Pulver gefällt, das in Kali- und Natronlauge und in Ammoniak leicht löslich ist; in der Hitze zerfällt es in Wasser und Zinkoxyd.

Zinkoxyd ZnO wird gewöhnlich durch Glühen von gefälltem basischen Karbonat dargestellt. Es dient unter dem Namen Zinkweiss als sehr beständige weisse Farbe. Das durch Verbrennen von Zink erhaltene Zinkoxyd bildet eine weisse voluminöse, flockige Masse — früher *flores Zinci* oder *lana philosophica* genannt. Beim Erhitzen nimmt Zinkoxyd eine gelbe Färbung an, die beim Erkalten wieder verschwindet.

In der Natur kommt Zinkoxyd als Rothzinkerz vor, dessen Farbe von Beimengungen herrührt.

Zinkchlorid $ZnCl_2$ (*Zincum chloratum*) wird durch Erhitzen von Zink in einem Chlorstrome, durch Verdampfen der Lösung von Zink in Salzsäure oder durch Destillation von Zinksulfat mit Calciumchlorid erhalten. Es bildet eine weisse zerfliessliche Masse, die beim Erhitzen schmilzt und gegen 730° destillirt. Geschmolzenes Chlorzink ist eine klare, leicht bewegliche, stark lichtbrechende Flüssigkeit, die noch leichter Wasser anzieht wie Phosphorsäureanhydrid [vergl. Lorenz, Zeitschr. anorg. Chem. **10** (1895) 82]. Krystallisirt aus stark salzsaurer Lösung mit 1 Mol. H_2O in zerfliesslichen Oktaëdern. In wässeriger Lösung zersetzt es sich beim Eindampfen theilweise (wie Magnesiumchlorid) in Zinkoxyd und

Chlorwasserstoff. Versetzt man die konzentrirte Lösung von Zinkchlorid mit Zinkoxyd, so erhält man eine knetbare Masse, die in kurzer Zeit erhärtet; ähnlich verhält sich auch ein Gemenge aus Chlormagnesium und Magnesiumoxyd. In beiden Fällen beruht die Erhärtung auf der Bildung basischer Oxychloride, wie z. B. $Zn\langle^{Cl}_{OH}$. Mit den Chloriden der Alkalimetalle bildet Zinkchlorid zerfliessliche Doppelsalze, wie $ZnCl_2.2KCl$. Mit Ammoniak giebt es verschiedene Verbindungen, unter denen sich $ZnCl_2.NH_3$ durch grosse Beständigkeit auszeichnet.

Zinksulfat SO_4Zn, schwefelsaures Zink, wird durch Auflösen von Zink in Schwefelsäure erhalten. Im Grossen stellt man es gewöhnlich durch gelindes Rösten von Zinkblende (ZnS) dar; durch Auslaugen entzieht man der Masse das Zinksulfat. Es krystallisirt bei gewöhnlicher Temperatur aus Wasser mit $7H_2O$ (Zinkvitriol, *Zincum sulfuricum*) in rhombischen Krystallen, die mit Bittersalz isomorph sind. Mit den Sulfaten der Alkalimetelle bildet es Doppelsalze, die 6 Mol. H_2O enthalten (S. 375).

Zinkkarbonat CO_3Zn, kohlensaures Zink, kommt natürlich als edler Galmei oder Zinkspath in rhomboëdrischen Krystallen vor, die mit dem Kalkspath isomorph sind. Fügt man zu der wässerigen Lösung eines Zinksalzes Natriumkarbonat, so scheidet sich ein Gemisch von schnell krystallinisch werdendem Karbonat CO_3ZnH_2O und von basischem Karbonat: $2CO_3Zn,3Zn(OH)_2,H_2O$ aus.

Zinksulfid ZnS findet sich natürlich als Zinkblende, die gewöhnlich durch Eisenoxyd oder andere Beimengungen braun gefärbt ist. Als weisser Niederschlag wird es durch Schwefelammonium aus löslichen Zinksalzen gefällt. Während geschmolzenes Zink und Schwefel nur schwer auf einander einwirken, verbindet sich Zinkstaub mit gepulvertem Schwefel sehr leicht und explosionsartig beim Erhitzen oder durch den Schlag mit dem Hammer. Das Zinksulfid ist in Wasser unlöslich, löst sich aber leicht in verdünnten Säuren, mit Ausnahme von Essigsäure; es wird daher durch Schwefelwasserstoff aus essigsaurer Zinklösung gefällt. Diese Reaktion dient zur Trennung des Zinks von andern Metallen. Auch Zinksulfid wird als weisse Farbe verwendet; besonders ein Gemisch desselben mit Baryumsulfat (Lithopone — aus Zinksulfat und Schwefelbaryum hergestellt).

Zinksilikat $SiO_4Zn_2 + H_2O$ findet sich in rhomboëdrischen Krystallen als Kieselzinkerz und begleitet häufig den Galmei.

Analytisch kennzeichnend für Zink ist, dass sein Hydroxyd sich sowohl in Natron- und Kalilauge wie auch in wässrigem Ammoniak löst;

durch Schwefelwasserstoff wird aus diesen Lösungen weisses Schwefelzink abgeschieden.

---

4. Cadmium.

$Cd = 112$.

Cadmium (von καδμεία Galmei) begleitet sehr häufig Zink in dessen Erzen. Im schlesischen Galmei findet es sich zu 5 Prozenten; es wurde darin 1817 von Hermann beobachtet und von Stromeyer kurz darauf als neues Element erkannt. Da es leichter flüchtig ist als Zink, so destillirt es bei dessen Gewinnung zuerst mit über und kann leicht aus den ersten Theilen des Destillates abgeschieden werden. Es ist ein weisses, zähes und ziemlich weiches Metall, vom spezifischen Gewicht 8,6. Es schmilzt bei 320° und siedet gegen 770°. An der Luft verändert es sich nur wenig. Erhitzt, verbrennt es unter Bildung eines braunen Rauches von Cadmiumoxyd. In verdünnter Salzsäure und Schwefelsäure ist es nur schwierig löslich; es löst sich aber leicht in Salpetersäure. Aus den löslichen Cadmiumsalzen scheidet Zink metallisches Cadmium aus.

Das spezifische Gewicht der Cadmiumdämpfe ist von St. Claire-Deville bei 1040° und neuerdings von H. Biltz bei etwa 1700° zu annähernd 112 ($O_2 = 32$) gefunden worden. Das Molekulargewicht des Cadmiums ist daher = 112. Da nun sein Atomgewicht der spezifischen Wärme zufolge ebenfalls nahe 112 ist, so folgt daraus, dass das Gasmolekül des Cadmiums aus nur einem Atome besteht. Wir wissen, dass die Moleküle der andern Elemente in Gasform aus zwei oder mehr Atomen bestehen (O_2, N_2, P_4). Cadmium bildet demnach eine Ausnahme von dieser Regel. Aehnlich verhalten sich Quecksilber, Zink und wahrscheinlich auch andere zweiwerthige Metalle. Dies erinnert an das Verhalten der Kohlenstoffradikale: während die zwei- oder vierwerthigen Gruppen, z. B. Aethylen C_2H_4 und Acetylen C_2H_2 im freien Zustande bestehen, können die einwerthigen Gruppen (wie CH_3 und CN) nicht frei auftreten, sondern verdoppeln sich, wenn sie aus ihren Verbindungen ausgeschieden werden.

Unter den Verbindungen des Cadmiums seien erwähnt:

Cadmiumhydroxyd $Cd(OH)_2$ wird aus den löslichen Cadmiumsalzen durch Alkalien als ein weisses Pulver gefällt, das in Kali- und Natronlauge unlöslich, in Ammoniak aber leicht löslich ist.

Cadmiumoxyd CdO, durch Glühen von Cadmiumnitrat dargestellt, bildet ein aus mikroskopischen Oktaëdern bestehendes braunschwarzes Pulver. Durch Glühen des Karbonats oder Hydroxyds wird es als braunes amorphes Pulver erhalten.

Cadmiumchlorid $CdCl_2$ krystallisirt aus Wasser mit $2H_2O$, und kann ohne Zersetzung getrocknet werden. Das wasserfreie Salz schmilzt gegen 540° und sublimirt in Schuppen.

Cadmiumjodid CdJ_2, aus Jod und metallischem Cadmium bei Gegenwart von Wasser erhalten, krystallisirt in glänzenden hexagonalen Tafeln. Es wird in der Photographie verwendet.

Cadmiumsulfat SO_4Cd, schwefelsaures Cadmium, krystallisirt bei —20⁰ wie die Sulfate von Zink und Magnesium bei gewöhnlicher Temperatur, mit $7H_2O$, bei gew. Temp. dagegen mit $^8/_3H_2O$; die Krystalle verwittern an der Luft. Mit den Sulfaten der Alkalimetalle bildet es Doppelsalze, z. B. $SO_4Cd.SO_4K_2 + 6H_2O$, die mit den entsprechenden des Zinks und Magnesiums isomorph sind (s. S. 380).

Cadmiumsulfid CdS findet sich in der Natur als Greenockit in gelben hexagonalen Prismen. Aus den Lösungen der Cadmiumsalze wird es durch Schwefelwasserstoff als gelbes, in verdünnten Säuren unlösliches Pulver gefällt. Es dient als Malerfarbe.

Die Legirungen des Cadmiums besitzen meist einen niedrigen Schmelzpunkt. Cadmiumamalgam bildet, frisch bereitet, eine weiche formbare Masse, die in kurzer Zeit erhärtet; sie dient zum Füllen der Zähne.

Zu Zink und Cadmium gehört nach der Grösse des Atomgewichtes auch **Quecksilber.** Diese drei Metalle, deren Plätze in den drei grossen Perioden einander entsprechen, zeichnen sich unter den heterologen Gliedern durch Schmelzbarkeit und Flüssigkeit aus, die wiederum in der homologen Reihe Zink, Cadmium, Quecksilber mit dem Anwachsen des Atomgewichtes ebenso zunimmt wie bei Kalium, Rubidium, Caesium (s. S. 320). Dies ergiebt sich aus folgender Zusammenstellung:

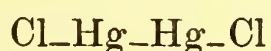
	Zn	Cd	Hg
Atomgewicht	65,4	112	200,3
Spez. Gew.	7,1	8,6	13,5
Atomvolum	9,1	13	14,7
Schmelzpunkt	420⁰	320⁰	—39,5⁰
Siedepunkt	950⁰	770⁰	357⁰

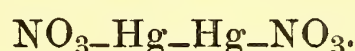
Auch die Abstufung in der Bildungswärme ihrer Verbindungen (s. S. 390) zeigt, dass Quecksilber mit Cadmium und Zink in eine Gruppe gestellt werden muss.

Gleich Zink und Cadmium bildet Quecksilber Verbindungen der Form HgX_2, worin es zweiwerthig erscheint. Diese Verbindungen sind in manchen Beziehungen den entsprechenden des Zinks

und Cadmiums ähnlich. So bildet Quecksilbersulfat SO_4Hg mit Sulfaten der Alkalimetalle Doppelsalze, die mit 6 Mol. Wasser krystallisiren (z. B. $SO_4Hg.SO_4K_2 + 6H_2O$) und mit den Doppelsulfaten der Metalle der Magnesiumgruppe isomorph sind (vgl. S. 375). Aber die Aehnlichkeit beschränkt sich nur auf wenige Verbindungen. Wie in jeder Gruppe die Gruppeneigenschaften mit zunehmendem Atomgewicht eine allmähliche Abänderung erfahren, so zeigt sich dies beim Quecksilber (mit dem hohen Atomgewicht 200,3) um so deutlicher, als das zur dritten grossen Periode gehörende Zwischenglied (vgl. S. 284) nicht bekannt ist. Wesentlich unterscheidet sich Quecksilber von Zink und Cadmium dadurch, dass es ausser den Verbindungen der Form $\overset{II}{Hg}X_2$ (den Oxydverbindungen) noch solche von der Form $\overset{I}{Hg}X$ (Oxydulverbindungen) zu bilden vermag, worin es einwerthig erscheint. Wir begegnen hier der häufig zu beobachtenden Thatsache, dass ein und dasselbe Metall (ähnlich wie die meisten Metalloïde) Verbindungen von zwei oder mehr Formen zu bilden vermag, die auf eine wechselnde Werthigkeit des Metalls zurückführbar sind. Die Verbindungen ein und desselben Metalles nach verschiedenen Formen oder Typen unterscheiden sich häufig mehr von einander, wie Verbindungen verschiedener Metalle nach gleicher Form. So ähneln die Oxydverbindungen des Quecksilbers $\overset{II}{Hg}X_2$ den nach gleicher Form zusammengesetzten Zink- und Cadmiumverbindungen, während die Quecksilberoxydulverbindungen $\overset{I}{Hg}X$ an die entsprechend zusammengesetzten Kupferoxydul- ($\overset{I}{Cu}X$) und Silberverbindungen ($\overset{I}{Ag}X$) erinnern. Hieraus folgt, dass die Aehnlichkeit von Verbindungen nicht allein durch die Natur der Metalle, sondern häufig in höherem Grade durch die Formen oder Typen, wonach sie zusammengesetzt sind, bedingt wird (vgl. S. 393).

Bisher wurde ziemlich allgemein angenommen, in den Molekülen der Quecksilberoxydulverbindungen seien je zwei Atome Quecksilber zu einer zweiwerthigen Gruppe vereinigt, wodurch der Schein der Einwerthigkeit entstehe:


$Cl\text{–}Hg\text{–}Hg\text{–}Cl$


$NO_3\text{–}Hg\text{–}Hg\text{–}NO_3$.

Nach neueren Untersuchungen jedoch kann man diese Verbindungen auch durch die einfachen Formeln $HgCl$, $HgNO_3$ bezeichnen; s. S. 388 u. 396.

Quecksilber.

Hg = 200,3.

Quecksilber (*Hydrargyrum,* d. i. Wassersilber), findet sich in der Natur hauptsächlich als Schwefelquecksilber (Zinnober); neben anderen Sulfiden im Quecksilberfahlerz; seltener gediegen, in Form kleiner Tröpfchen in Gesteinmassen eingesprengt. Seine wichtigsten Fundorte liegen in Spanien (Almadén in Estremadura), Kalifornien (New-Almadén bei San Franzisko), Oesterreich (Idria in Krain), Italien (Toskana) und Japan. Auch in Russland werden beträchtliche Mengen davon gewonnen.

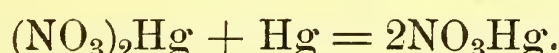
Die hüttenmässige Abscheidung des Quecksilbers ist sehr einfach. Schwefelquecksilber wird in Flammöfen geröstet, wobei der Schwefel zu Schwefeldioxyd verbrennt und mit Quecksilberdämpfen entweicht. Diese werden in geräumigen Kammern gewöhnlich mit Hülfe von Wasser verdichtet. Immer mehr kommt man von den älteren Verfahren ab, Schwefelquecksilber durch Erhitzen mit Eisen oder Kalk zu zerlegen. Käufliches Quecksilber enthält gewöhnlich eine geringe Menge anderer Metalle aufgelöst. Um es zu reinigen, giesst man es in dünnem Strahle durch eine hohe Schicht von verdünnter Salpetersäure oder von Eisenchloridlösung, oder schüttelt es mit einer Lösung von Kaliumdichromat und verd. Schwefelsäure, wodurch die beigemengten Metalle leichter gelöst werden als Quecksilber; schliesslich presst man es durch Gemsleder und destillirt es, am besten im Vakuum; vergl. Berl. Ber. **12** (1879) 204, 576.

Quecksilber ist das einzige Metall, das bei gewöhnlicher Temperatur flüssig ist. Sein spezif. Gewicht beträgt bei 0° 13,596, bei 15° 13,559. Es erstarrt bei —39,5° und krystallisirt dabei in Oktaëdern; es verdampft schon bei mittlerer Temperatur und siedet bei 357°. Seine Dämpfe wirken sehr giftig. Das spez. Gewicht des Quecksilberdampfes beträgt 200,3 ($O_2 = 32$). Sein Molekulargewicht beträgt daher 200,3; da nun das Atomgewicht des Quecksilbers auch = 200,3, so besteht das Quecksilbermolekül, wie das des Cadmiums und Zinks (S. 378), aus nur einem Atome. Bei gewöhnlicher Temperatur verändert sich Quecksilber nicht an der Luft; nahe der Siedetemperatur aber oxydirt es sich allmählich zu rothem Quecksilberoxyd. Salzsäure und kalte Schwefelsäure wirken auf Quecksilber nicht ein; durch heisse Schwefelsäure wird es unter Entwicklung von Schwefeldioxyd in schwefelsaures Quecksilberoxyd verwandelt. Durch Salpetersäure, selbst durch verdünnte, wird es leicht gelöst. Mit den Halogenen und mit Schwefel verbindet es sich schon bei mittlerer Temperatur.

Quecksilber löst fast alle Metalle (nicht Eisen) zu Legirungen, die Amalgame genannt werden. Mit Kalium und Natrium vereinigt es sich bei gelindem Erwärmen unter Feuererscheinung. Falls der Gehalt an Kalium und Natrium über 2% beträgt, ist die Legirung fest und krystallinisch; bei geringerem Gehalt bleibt sie flüssig. Vergl. hierzu Zeitschr. f. phys. Chem. **29** (1899) 119. Zinnamalgam dient als Spiegelbelag.

Zur Darstellung von Natrium-Amalgam bringt man Natrium in grossen Stücken auf den Boden eines eisernen Tiegels überklemmt es mit einem Drahtnetze, damit es nicht emporsteigen kann, und übergiesst es mit Quecksilber. Bei grösseren Mengen tritt die Reaktion von selbst ein; schliesslich erhitzt man gelinde unter Umrühren.

Quecksilber bildet zwei Reihen von Verbindungen: die Oxydul- (Merkuro-), und die Oxyd- (Merkuri-) Verbindungen. Die ersten sind nach der Form HgX zusammengesetzt; das Quecksilber erscheint in ihnen einwerthig. Die Oxydulverbindungen sind den Kupferoxydul- und Silberverbindungen in manchen Beziehungen ähnlich; so sind die Halogenverbindungen unlöslich und färben sich im Lichte. In den Oxydverbindungen HgX_2 ist das Quecksilber zweiwerthig und zeigt mit den Zink- und Cadmiumverbindungen manche Aehnlichkeit (vgl. S. 383). Die Oxydverbindungen bilden sich fast stets, wenn der mit dem Quecksilber reagirende Körper im Ueberschusse vorhanden ist; bei überschüssigem Quecksilber dagegen entstehen meist Oxydulverbindungen. Die Oxydverbindungen gehen daher durch Aufnahme von Quecksilber in Oxydulverbindungen über, z. B.:

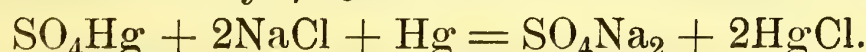


$$(NO_3)_2Hg + Hg = 2NO_3Hg.$$

Auch durch Reduktionsmittel (schweflige Säure, phosphorige Säure, Zinnchlorür) wird dieser Uebergang bewirkt. Durch Oxydationsmittel entstehen aus den Merkuro- die Merkuriverbindungen (s. S. 388).

Oxydulverbindungen des Quecksilbers.

Quecksilberchlorür HgCl oder Hg_2Cl_2, Merkurochlorid, Kalomel, *Hydrargyrum chloratum,* scheidet sich als weisser, amorpher Niederschlag aus, wenn man zu der Lösung von Quecksilberoxydulsalzen Salzsäure oder lösliche Chlormetalle hinzufügt. Gewöhnlich stellt man es durch Sublimation von Quecksilberchlorid mit Quecksilber dar; oder man sublimirt ein Gemenge von schwefelsaurem Quecksilberoxyd, Quecksilber und Chlornatrium:



$$SO_4Hg + 2NaCl + Hg = SO_4Na_2 + 2HgCl.$$

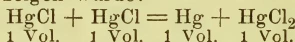
Es bildet dann eine strahlig krystallinische Masse (quadratische Prismen), vom spezif. Gewicht 7,2. Das Quecksilberchlorür ist in Wasser, Alkohol und verdünnten Säuren unlöslich; am Lichte zersetzt es sich allmählich unter Ausscheidung von Quecksilber. In der Hitze sublimirt es ohne zu schmelzen. Durch kochende Salzsäure und heisse konzentrirte Lösungen von Calciumchlorid und von Chloralkalien wird es in Quecksilberchlorid und freies Quecksilber gespalten:



$$2HgCl = HgCl_2 + Hg.$$

Uebergiesst man Quecksilberchlorür mit Ammoniak, so färbt es sich schwarz (daher der Name Kalomel — von καλόμελας, schön schwarz); welcher chemische Vorgang sich hierbei abspielt, ist noch nicht mit Sicherheit bekannt.

Die Dampfdichte der Kalomeldämpfe ist bei ungefähr 400°, was zuerst Mitscherlich nachwies, und Deville und Troost, Rieth und Odling bestätigten, 235 ($O_2 = 32$); dies entspricht der Formel HgCl. Wie man schon früher vermuthete, und V. Meyer und Harris im Gegensatze zu Fileti neuerdings wahrscheinlich gemacht haben [Berl. Ber. **28** (1895) 364], zerfällt jedoch Kalomel vollständig in Quecksilber und Quecksilberchlorid; dieses Gemisch besitzt aber dieselbe Dampfdichte, wie sie unzersetzter Kalomel zeigen würde:



$$\underset{1\ \text{Vol.}}{HgCl} + \underset{1\ \text{Vol.}}{HgCl} = \underset{1\ \text{Vol.}}{Hg} + \underset{1\ \text{Vol.}}{HgCl_2}$$

Aus der Dampfdichte allein lässt sich demnach kein Schluss auf die Molekulargrösse des Quecksilberchlorürs ziehen; es muss auch festgestellt werden, woraus der Dampf besteht — und einwandsfrei ist dieser Nachweis bis jetzt nicht geführt worden. Nach elektrochemischen Versuchen und nach der Analogie mit Kupferchlorür und Chlorsilber ist es zum mindesten sehr wahrscheinlich, dass dem Quecksilberchlorür die einfache Formel HgCl zugeschrieben werden darf. Vergl. Zeitschrift f. anorg. Chem. **9** (1895) 442.

Stickstoffquecksilberoxydul (Stickstoffkalomel) N_3Hg oder $Hg_2(N_3)_2$, durch Versetzen der Lösungen der Stickstoffwasserstoffsäure oder ihrer Alkalisalze mit Merkuronitrat erhalten, ist in Wasser unlöslich. Es bildet mikrokrystallinische Nädelchen, die sich am Lichte gelb und mit Ammoniak schwarz wie Kalomel färben. Durch Erhitzen oder Schlag verpufft es mit grosser Heftigkeit; diese Auflösung in die Elemente erfolgt mit glänzend blauem Lichte (vgl. S. 371).

Quecksilberjodür HgJ oder Hg_2J_2 wird durch Zusammenreiben von Quecksilber (8 Th.) mit Jod (5 Th.) erhalten, oder indem man Merkuronitrat mit Jodkalium fällt. Es ist ein gelbgrünes Pulver, in Wasser und in Alkohol unlöslich. Durch das Licht wird es in Quecksilberjodid und Quecksilber zerlegt, ebenso durch wässrige Lösungen von Jodkalium.

Quecksilberoxydul Hg_2O, Merkurooxyd, ist ein schwarzer Körper, der durch Einwirkung von Kali- oder Natronlauge auf Quecksilberoxydulsalz entsteht. Im Licht oder beim Erwärmen auf 100° zersetzt es sich in Quecksilberoxyd und Quecksilber.

Merkuronitrat NO_3Hg oder $Hg_2(NO_3)_2$, salpetersaures Quecksilberoxydul, entsteht bei Einwirkung von kalter verdünnter Salpetersäure auf überschüssiges Quecksilber. Es krystallisirt mit 1 Mol. H_2O in grossen monoklinen Tafeln. Es löst sich leicht in Wasser, das mit Salpetersäure angesäuert ist; durch reines Wasser aber wird es theilweise zersetzt, unter Abscheidung eines hellgelben basischen Salzes von der Zusammensetzung $Hg_2\langle^{OH}_{NO_3}$.

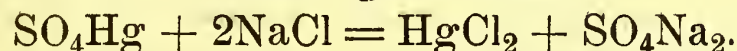
Die salpetersaure Lösung von Merkuronitrat geht allmählich in eine solche von Merkurinitrat über; man verhindert dies, indem man zu der Lösung metallisches Quecksilber hinzufügt, wodurch das Oxydsalz wieder in Oxydulsalz verwandelt wird (s. o.).

Merkurosulfat SO_4Hg_2, schwefelsaures Quecksilberoxydul, bildet sich unter Entwicklung von schwefliger Säure beim schwachen Erwärmen von überschüssigem Quecksilber mit konz. Schwefelsäure; es scheidet sich als krystallinischer, in Wasser schwer löslicher Niederschlag aus, wenn man einer Lösung von Merkuronitrat Schwefelsäure hinzufügt. Beim Erhitzen schmilzt es und zersetzt sich unter Bildung von schwefliger Säure, Sauerstoff und Quecksilber.

Merkurosulfid Hg_2S, Quecksilbersulfür, ist nicht mit Sicherheit bekannt. Bei Einwirkung von Schwefelwasserstoff oder Schwefelalkalien auf Quecksilberoxydulsalze entsteht ein schwarzer Niederschlag, der Quecksilber und Quecksilbersulfid enthält: $Hg_2S = Hg + HgS$.

Oxydverbindungen des Quecksilbers.

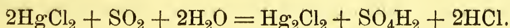
Quecksilberchlorid $HgCl_2$, Merkurichlorid, Sublimat, *Hydrargyrum bichloratum*, bildet sich beim Auflösen von Quecksilberoxyd in Salzsäure, oder von metallischem Quecksilber in Königswasser. Im Grossen wird es durch Sublimation eines Gemenges von Merkurisulfat mit Kochsalz gewonnen:



$$SO_4Hg + 2NaCl = HgCl_2 + SO_4Na_2.$$

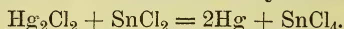
Es löst sich bei mittlerer Temperatur in 15 Theilen, bei 100^0 in 2 Theilen Wasser und krystallisirt daraus in rhombischen Prismen; in Alkohol ist es noch leichter löslich. Spezif. Gewicht 5,4. Es schmilzt bei 265^0 und siedet bei 307^0. Sein kritischer Druck liegt bei 420 Mm. (vergl. S. 263). Die Dampfdichte entspricht der Molekularformel $HgCl_2$ ($= 271,2$).

Durch reduzirende Stoffe, wie schweflige Säure oder Zinnchlorür, wird Quecksilberchlorid in unlösliches Quecksilberchlorür verwandelt:



$$2HgCl_2 + SO_2 + 2H_2O = Hg_2Cl_2 + SO_4H_2 + 2HCl.$$

Durch Zinnchlorür wird in gleicher Weise zuerst Quecksilberchlorür Hg_2Cl_2 gefällt $2HgCl_2 + SnCl_2 = Hg_2Cl_2 + SnCl_4$, das durch überschüssiges Zinnchlorür zu metallischem Quecksilber reduzirt wird:



$$Hg_2Cl_2 + SnCl_2 = 2Hg + SnCl_4.$$

Quecksilberchlorid bildet sehr leicht mit Chlormetallen sog. Doppelsalze z. B. $HgCl_2.KCl + H_2O$, die als Salze einer Quecksilberchlorwasserstoffsäure $HgCl_3H$ aufgefasst werden können (s. S. 319). Auf der Bildung eines solchen Salzes beruht es, dass die sauer reagirende wässerige Lösung von Quecksilberchlorid auf Zusatz von Chlornatrium neutral wird. Fügt man zu Sublimatlösung Ammoniak, so wird ein schwerer, weisser Niederschlag gefällt, dessen Zusammensetzung mit der Konzentration, der Temperatur, dem Mengenverhältnisse zwischen Quecksilberchlorid und Ammoniak wechselt. Dem nach Vorschrift des Arzneibuches dargestellten *weissen Quecksilber-Präzipitate* (*Hydrargyrum praecipitatum album*), kommt die Formel $HgClNH_2$ zu. Diese Verbindung kann als Quecksilberchlorid betrachtet werden, worin ein Chloratom durch die Amidogruppe NH_2 ersetzt ist: $Hg\begin{matrix}\diagup Cl \\ \diagdown NH_2\end{matrix}$, *Quecksilberamidchlorid*; oder als Chlorammonium NH_4Cl, worin 2 Wasserstoffatome durch ein Quecksilberatom vertreten sind: $NHgH_2Cl$, *Merkuriammoniumchlorid.* Aehnliche Merkuri- und Merkuroammoniumverbindungen sind in grosser Zahl bekannt.

Quecksilberjodid HgJ_2, Merkurijodid, *Hydrargyrum bijodatum*, entsteht durch direkte Vereinigung von Quecksilber mit Jod. Fügt man zu der Lösung von Quecksilberchlorid Jodkalium, so scheidet sich Merkurijodid als gelber Niederschlag aus, der sogleich roth wird. In Quecksilberchlorid- und in Jodkalium-Lösung ist es leicht löslich; aus Alkohol krystallisirt es in schön rothen quadratischen Pyramiden. Erwärmt man trockenes Quecksilberjodid auf 150^0, so wird es plötzlich gelb; bei 223^0 schmilzt es zu einer rothen Flüssigkeit; ein Theil sublimirt schon vorher in gelben glänzenden rhombischen Nadeln. Berührt man die gelben Nadeln mit einem festen Körper, so werden sie unter Wärmeentwicklung roth und verwandeln sich in ein Gefüge von quadratischen Pyramiden. Quecksilberjodid ist mithin dimorph. Aus Methylenjodid CH_2J_2, wovon 100 Theile bei 100^0 16,6 Theile Quecksilberjodid aufnehmen, krystallisirt es, je nach der Temperatur, in der gelben oder rothen Form.

Bemerkenswerth für alle Halogenverbindungen des Quecksilbers ist ihre grosse Widerstandsfähigkeit gegen konz. Schwefelsäure, durch die selbst in der Hitze das Halogen nur sehr langsam ausgetrieben wird. Auch gegen Natron- und Kalilauge sind sie zum

Theil sehr beständig. Dies entspricht der Neigung des Quecksilbers, wenig dissoziirte Verbindungen zu bilden.

Quecksilbercyanid $Hg(CN)_2$, wird durch Auflösen von gelbem Quecksilberoxyd in wässeriger Blausäure oder durch Erhitzen von Berliner Blau (s. d.) mit Quecksilberoxyd und Wasser gewonnen. Es krystallisirt aus Wasser in weissen quadratischen Prismen, löst sich auch in Alkohol und kann der wässrigen Lösung durch Ausschütteln mit Aether entzogen werden. Beim Erhitzen zerfällt es in Quecksilber und Cyangas (s. S. 272). In ihm sind Quecksilber und die Cyangruppe andersartig mit einander verbunden, wie Cyan und Metall in anderen Cyaniden z. B. im Cyankalium; d. h. es besitzt einen sehr geringen Dissoziationsgrad. So bringt in seiner wässrigen Lösung weder Silbernitrat einen Niederschlag von Cyansilber, noch ein alkalisches Hydroxyd einen solchen von Quecksilberoxyd hervor. Durch Schwefelwasserstoff und Schwefelalkalien dagegen wird es unter Bildung von Schwefelquecksilber und Blausäure bez. Cyankali zerlegt. Gegen Säuren zeigt es sich, im Gegensatz zu Cyankalium, sehr beständig.

Quecksilberoxyd HgO, Merkurioxyd, wird durch andauerndes Erhitzen von metallischem Quecksilber an der Luft bis nahe seiner Siedetemperatur oder durch Glühen von Merkuro- oder Merkurinitrat und Quecksilber als rothes krystallinisches Pulver vom spezif. Gewicht 11,2 erhalten (*Hydrargyrum oxydatum rubrum*). Fügt man eine Lösung von Quecksilberchlorid zu Natronlauge, so scheidet sich Quecksilberoxyd als gelber, amorpher Niederschlag aus (*Hydr. oxyd. flavum via humida paratum*). Beide Arten werden beim Erhitzen schwarz und hiernach beim Erkalten gelbroth. Gegen 400° zerfällt Quecksilberoxyd in Quecksilber und Sauerstoff.

Quecksilberoxyd vereinigt sich mit Ammoniak zu dem Körper $2HgO.NH_3$, der beim Erhitzen heftig verpufft.

Merkurinitrat $(NO_3)_2Hg$, salpetersaures Quecksilberoxyd, ist nur schwierig rein zu erhalten, da es dazu neigt, basische Salze zu bilden. Seine Lösung entsteht beim Auflösen von Quecksilber oder Quecksilberoxyd in überschüssiger heisser Salpetersäure. Beim Verdünnen der Lösung mit Wasser scheidet sich das basische Salz $(NO_3)_2Hg.2HgO,H_2O$ aus, das durch Kochen mit Wasser in reines Quecksilberoxyd verwandelt wird.

Merkurisulfat SO_4Hg, schwefelsaures Quecksilberoxyd, entsteht beim Erwärmen von Quecksilber oder Quecksilberoxyd mit überschüssiger konzentrirter Schwefelsäure. Es bildet eine unlösliche, weisse, krystallinische Masse, die beim Erhitzen gelb wird. Mit wenig Wasser bildet es das Hydrat $SO_4Hg + H_2O$, das durch mehr Wasser in Schwefelsäure und in das gelbe, unlösliche basische Salz $SO_4Hg.2HgO$ (*Turpetum minerale*) zersetzt wird.

Mit den Sulfaten der Alkalimetalle bildet Merkurisulfat Doppelsalze, z. B. $SO_4Hg.SO_4K_2 + 6H_2O$, die mit den entsprechenden Doppelsalzen der Magnesiumgruppe isomorph sind (Seite 375).

Merkurisulfid HgS, Quecksilbersulfid, findet sich in der Natur als Zinnober, meist in strahlig krystallinischen Massen von dunkelrother Farbe. Künstlich erhält man es durch Zusammenreiben von Quecksilber mit Schwefelblumen und Wasser, oder durch Fällen einer Lösung von Quecksilberoxydsalz mit Schwefelwasserstoff, als einen schwarzen mikrokrystallinischen Niederschlag. Erhitzt man das schwarze Quecksilbersulfid bei Abschluss von Luft, so sublimirt es als dunkelrothe Masse von strahlig krystallinischem Gefüge, die dem natürlichen Zinnober gleicht. Eine Umwandlung der schwarzen Art in die rothe erreicht man auch durch längeres Erwärmen derselben mit einer Lösung von Schwefelkalium oder Schwefelammonium auf 50°. So erhaltener „*künstlicher Zinnober*“ findet als Malerfarbe Verwendung.

Quecksilberverbindungen können leicht durch folgende Reaktionen erkannt werden. Glüht man sie mit trockenem Natriumkarbonat in einem Probirröhrchen, so entweicht Quecksilber, das sich an den Wänden in Tröpfchen absetzt. Zinn, Kupfer, Zink scheiden aus Quecksilberlösungen metallisches Quecksilber aus; taucht man in die Lösungen ein reines Kupferblech, so setzt sich Quecksilber als grauer Ueberzug ab, der nach dem Reiben metallglänzend wird. Erhitzt man ein trocknes Gemenge von Quecksilbersalz, Aetzkalk und Jodkalium, so sublimirt gelbes bez. rothes Quecksilberjodid — das einzige Jodid, das von heissem Aetzkalk nicht zerlegt wird. Die Oxydulverbindungen lassen sich von Oxydverbindungen durch ihr Verhalten gegen Salzsäure unterscheiden.

Hier mögen noch die Bildungswärmen der Chloride der sieben Metalle zweiter Gruppe folgen:

$$(Mg,Cl_2) = 151$$

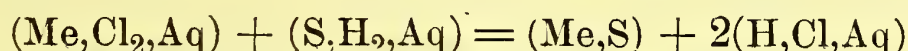
$(Ca,Cl_2) = 170$	$(Zn,Cl_2) = 97$
$(Sr,Cl_2) = 185$	$(Cd,Cl_2) = 93$
$(Ba,Cl_2) = 195$	$(Hg,Cl_2) = 54.$

Bei den Chloriden der ersten Unterklasse wachsen die Bildungswärmen mit dem Atomgewicht — bei denen der 2. Untergruppe nehmen sie bei wachsendem Atomgewicht ab. Auch die Bildungswärmen anderer Verbindungen beider Gruppen stehen in ähnlichem Verhältnisse.

Beim Vergleichen dieser Zahlen mit der Wärmemenge, die bei Bildung von Chlorwasserstoff und von wässeriger Salzsäure entwickelt wird (H,Cl = 22; H,Cl,Aq = 39,3) ergiebt sich, dass alle Metalle, deren Chloride sich unter Freiwerden von mehr als 39,3 Kal. (auf 1 Aequ. Metall berechnet) bilden, im Stande sind, verdünnte Salzsäure zu zerlegen. Dahin gehören die meisten Metalle; nur Quecksilber, Kupfer, Silber, Gold, Blei, Thallium

und einige andere entwickeln eine geringere Wärmemenge und vermögen daher verdünnte Salzsäure nicht zu zerlegen.

Ebenso erklärt sich aus der geringen Bildungswärme von Schwefelwasserstoff ($S,H_2 = 4{,}5$), dass er durch alle Metalle leicht zerlegt wird. In gleicher Weise lässt sich mit Hinzurechnen der Lösungswärmen ($S,H_2,Aq = 9{,}2$) leicht finden, welche Metalle aus ihren Chloriden u. s. w. durch Schwefelwasserstoff gefällt werden. Nur wenn in der thermochemischen Gleichung:



$$(Me,Cl_2,Aq) + (S,H_2,Aq) = (Me,S) + 2(H,Cl,Aq)$$

die Summe der Wärmeentwicklung auf der rechten Seite grösser als auf der linken ist, verläuft der Vorgang im Sinne der Gleichung; andernfalls wird das Sulfid durch verdünnte Salzsäure zerlegt.

Kupfer, Silber und Gold.

Kupfer, Silber und Gold stehen durch ihre Atomgewichte in ähnlicher Beziehung zu den Metallen der Alkaligruppe, besonders zu Natrium, wie Zink, Cadmium und Quecksilber zu Magnesium:

Na = 23,05	Mg = 24,36
Cu = 63,6	Zn = 65,4
Ag = 107,93	Cd = 112
Au = 197,2	Hg = 200,3.

In den drei grossen Perioden des periodischen Systems nehmen sie Plätze ein, die einander entsprechen (vgl. S. 286); sie bilden den Uebergang von den Elementen der Gruppe VIII, insbesondere von Kobalt, Palladium und Platin, zu den Elementen der Gruppe II — zu Zink, Cadmium und Quecksilber:

Co = 59	Cu = 63,6	Zn = 65,4
Pd = 106	Ag = 107,93	Cd = 112
Pt = 194,8	Au = 197,2	Hg = 200,3.

Diese mittlere Stellung der drei zu besprechenden Elemente entspricht ihrem physikalischen Verhalten. Während die Elemente der Gruppe VIII, mit den letzten Gliedern Kobalt, Palladium und Platin, sehr schwer schmelzbar und nicht flüchtig sind, bilden Kupfer, Silber und Gold darin den Uebergang zu den leicht schmelzbaren und flüchtigen Elementen Zink, Cadmium und Quecksilber. Ebenso in Bezug auf ihr Ausdehnungsvermögen durch Wärme und ihr Atomvolum. Es ist bemerkenswerth, dass die Leitfähigkeit für Wärme und Elektrizität in Kupfer, Silber und Gold einen Höhepunkt erreicht.

Wie die physikalischen Eigenschaften der freien Elemente, so werden auch die Eigenschaften ihrer Verbindungen und namentlich die Verbindungsformen, die auf der Werthigkeit der Elemente beruhen, durch die Stellung im periodischen System in weitem

Maasse bestimmt. Der zweifachen Periodizität der grossen Perioden entsprechend (vgl. S. 284) schliessen sich Kupfer, Silber und Gold der Gruppe I und besonders Natrium an, ebenso wie die nächstfolgenden Elemente Zink, Cadmium und Quecksilber sich der Gruppe II und Magnesium anreihen. Dem entsprechend bilden Kupfer, Silber und Gold, gleich Natrium Verbindungen der Form $\overset{I}{Me}X$, worin sie einwerthig erscheinen. Einige dieser Verbindungen sind miteinander isomorph, z. B. Silbersulfat SO_4Ag_2 mit Natriumsulfat SO_4Na_2; Chlornatrium NaCl, Kupferchlorür CuCl und Chlorsilber AgCl krystallisiren regulär.

Aber auf diese wenigen, so zu sagen äusseren Eigenschaften beschränkt sich auch beinahe die Aehnlichkeit von Kupfer, Silber und Gold mit Natrium. Wie die Schwermetalle Zink, Cadmium und Quecksilber in vielen Eigenschaften von dem Leichtmetalle Magnesium abweichen (S. 371), so unterscheiden sich auch, und zwar in noch höherem Grade, die spezifisch sehr schweren Metalle Kupfer, Silber und Gold von dem Leichtmetalle Natrium. Sie zeigen alle Eigenthümlichkeiten von Schwermetallen, die sich namentlich in der Unlöslichkeit der Oxyde, Sulfide und vieler Salze ausprägen, so dass sie nur in entfernterem Grade sich neben die Alkalimetalle einordnen.

Die nach der Form $\overset{I}{Me}X$ gebauten Verbindungen von Kupfer, Silber und Gold, worin diese einwerthig erscheinen, gleichen sich vielfach. So sind die Chloride CuCl, AgCl und AuCl weiss und in Wasser unlöslich, lösen sich aber in konz. Salzsäure, Ammoniak, unterschwefligsauren Alkalien u. a., und bilden mit anderen Chloriden Doppelverbindungen, die einander sehr ähnlich sind. Während Silber aber nur Verbindungen der Form $\overset{I}{Ag}X$ eingeht, vermögen Kupfer und Gold Verbindungen noch anderer Form zu geben; und zwar bildet Kupfer ausser Oxydul- oder Kuproverbindungen $\overset{I}{Cu}X$ noch Oxyd- oder Kupriverbindungen $\overset{II}{Cu}X_2$, worin es zweiwerthig erscheint. Diese Oxydverbindungen des Kupfers sind viel beständiger als die Oxydulverbindungen und stellen die gewöhnlichen Salze des Kupfers dar. Gold dagegen bildet ausser Oxydulverbindungen $\overset{I}{Au}X$ noch solche der Form $\overset{III}{Au}X_3$ (Oxyd- oder Auriverbindungen), worin es dreiwerthig auftritt, vergl. Thalliumgruppe.

Während in den Oxydulverbindungen Kupfer und Gold dem Silber (und in entfernterem Grade dem Natrium) gleichen, zeigen

die Oxydverbindungen des Kupfers eine grosse Aehnlichkeit mit den Verbindungen der Metalle der Magnesiumgruppe und anderer Metalle in ihrer zweiwerthigen Verbindungsform. So sind die schwefelsauren Salze von Magnesium, Zink, Kupferoxyd (CuO), Eisenoxydul (FeO), Nickeloxydul (NiO), Kobaltoxydul (CoO), Manganoxydul (MnO) gleich gebaut und unter einander isomorph; auch bilden sie mit den Alkalisulfaten Doppelsalze (vgl. S. 375) derselben Form und Zusammensetzung. Ebenso sind die kohlensauren Salze ($\overset{II}{Me}CO_3$), die chlorsauren und bromsauren Salze ($\overset{II}{Me}Cl_2O_6 + 6H_2O$) unter einander isomorph. Gold dagegen zeigt in seinen Oxydverbindungen $\overset{III}{Au}X_3$ Aehnlichkeit mit den Verbindungen des Aluminiums ($\overset{III}{Al}X_3$), Indiums ($\overset{III}{Jn}X_3$) und anderer dreiwerthiger Metalle. Wir finden hier, wie schon bei Quecksilber (S. 382), dass die Aehnlichkeit der Verbindungen der Metalle durch die Gleichheit der Formen (oder Muster, Typen), wonach sie zusammengesetzt sind, d. h. durch die Werthigkeit der Metalle bedingt wird. Wenn ein Metall mehrere Verbindungsreihen nach verschiedenen Mustern bildet, so ist gewöhnlich jede Reihe den nach gleichem Muster gebildeten Verbindungen anderer Metalle ähnlich. In dieser Weise zeigt sich die Aehnlichkeit der Verbindungen folgender Verbindungsstufen:

Na_2O Natriumoxyd	Ag_2O Silberoxyd	Cu_2O Kupferoxydul	Au_2O Goldoxydul	Tl_2O Thalliumoxydul
MgO Magnesiumoxyd	ZnO Zinkoxyd	CuO Kupferoxyd	FeO Eisenoxydul	HgO Quecksilberoxyd
Al_2O_3 Aluminiumoxyd	Fe_2O_3 Eisenoxyd	Au_2O_3 Goldoxyd	Tl_2O_3 Thalliumoxyd.	

Das mit der Verbindungsstufe oder der Werthigkeit der Metalle wechselnde Wesen ihrer Verbindungen spricht sich besonders deutlich bei Chrom, Mangan und Eisen aus, wie wir später eingehend besprechen werden. In der einwerthigen Verbindungsstufe verhalten sich auch die Schwermetalle stark positiv und basisch. So sind Silberoxyd (Ag_2O) und Thalliumoxydul (Tl_2O) starke Basen, die mit Säuren neutral reagirende Salze bilden; auch Kupferoxydul und Goldoxydul sind stärker basisch als ihre höheren Oxydationsformen. In der dreiwerthigen Verbindungsstufe tritt bei den Metallen ein metalloïder Zug hervor: ihre Oxyde verhalten sich wie schwache Säuren. So kann in den Hydroxylverbindungen des Aluminiums, Indiums und Goldes, $Al(OH)_3$, $In(OH)_3$ und $Au(OH)_3$, Wasserstoff durch Alkalimetalle vertreten werden, ähnlich wie in der Borsäure $B(OH)_3$. Die höheren Oxydationsstufen der Metalle verhalten sich, gleich denen der Metalloïde, bereits wie Säureanhydride (wie PbO_2,

PtO_2, CrO_3, FeO_3), was nur durch ein hohes Atomgewicht des Metalles abgeschwächt wird (wie in PbO_2 und PtO_2).

Die Bildungswärmen der Kupfer-, Silber- und Goldverbindungen der Form MeX sind ähnlich abgestuft wie die der Zinkgruppe (s. S. 390): (Na,Cl) = 97,6; (Cu,Cl) = 32,8; (Ag,Cl) = 29,3; (Au,Cl) = 5,8.

Kupfer.

Cu = 63,6.

Gediegenes Kupfer findet sich in beträchtlichen Massen in Amerika (Lake superior), China, Japan, auch in Schweden und am Ural; häufig ist es in Würfeln oder Oktaëdern krystallisirt. Die wichtigsten und verbreitetsten Kupfererze sind: *Rothkupfererz* (Kupferoxydul Cu_2O), *Malachit* ($Cu(OH)_2CuCO_3$) und *Lasur* ($Cu(OH)_2 2CuCO_3$) (basische Kupferkarbonate), *Kupferglanz* (Cu_2S) und besonders Kupferkies Cu_2S,Fe_2S_3 und *Buntkupfererz* $3Cu_2S,Fe_2S_3$.

Metallurgie des Kupfers. Die Gewinnung des Kupfers aus seinen sauerstoffhaltigen Erzen ist sehr einfach: beim Glühen der Erze mit Kohle wird metallisches Kupfer ausgeschmolzen. Dagegen gestaltet sich die hüttenmännische Gewinnung von Kupfer aus schwefelhaltigen Kiesen zu einer recht umständlichen. Von den verschiedenen hierzu üblichen Verfahren wollen wir nur das einfachste, den sog. englischen Prozess, das Röst- und Reaktionsverfahren besprechen. Es zerfällt in folgende Arbeiten: 1) durch Rösten der Erze an der Luft wird ihr Schwefelgehalt bis auf einen gewissen Grad vermindert: $3(Cu_2S,Fe_2S_3) + 21O = 6CuO + 5FeS + FeO + 7SO_2$. 2) Durch das nun folgende Steinschmelzen wird der sog. Rohstein erzielt, der ausser Schwefelkupfer noch Schwefeleisen enthält: $6CuO + 5FeS = (3Cu_2S + FeS) + 4FeO + SO_2$. 3) Aus dem Rohstein wird nun durch das sog. Röst- und Reaktionsschmelzen rohes Kupfermetall, das sog. Schwarzkupfer erhalten: $3Cu_2S + FeS + 9O = 3Cu_2O + FeS + 3SO_2 = 3Cu_2 + FeO + 4SO_2$. Das bei diesen Schmelzen entstehende Eisenoxydul wird durch die im Erze enthaltene Kieselsäure verschlackt. Die nach den neuesten Erfahrungen eingerichteten Kupferhütten, besonders der Vereinigten Staaten, arbeiten derart, dass die schwefelhaltigen Erze zuerst geröstet und dann in Schacht- oder Flammöfen auf Kupferstein verschmolzen werden. Der Kupferstein wird dem Bessemerprozess (s. Eisen) unterworfen und das fallende Schwarzkupfer elektrolysirt. Vergl. Chem. Zeit. 1895, 977; 1897, 995; aber auch Jahrb. d. Chem. V (1895) 287.

Zur elektrolytischen Reinigung des Kupfers werden aus Schwarzkupfer gegossene Platten als Anoden in eine Kupfersulfatlösung gehängt. Die Kathoden bestehen aus Platten von reinem Kupfer. Das Kupfer wird an der Anode gelöst, an der Kathode abgesetzt. Verunreinigungen, ebenso die etwa vorhandenen Edelmetalle, setzen sich als Schlamm zu Boden.

Auch auf nassem Wege lässt sich aus den Erzen das Kupfer gewinnen. Die zerkleinerten Erze werden mit Lösungen von Eisenchlorid oder Ferrisulfat behandelt, wobei sich Schwefelkupfer nach folgenden Glei-

chungen zu löslichen Kupfersalzen umsetzt: $Cu_2S + Fe_2Cl_6 = 2FeCl_2 + Cu_2Cl_2 + S$; $CuS + Fe_2Cl_6 = CuCl_2 + 2FeCl_2 + S$; $Cu_2S + 2Fe_2(SO_4)_3 = 2CuSO_4 + 4FeSO_4 + S$. Aus den Lösungen wird das Kupfer elektrolytisch abgeschieden.

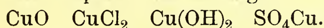
Als Kupfer erzeugende Länder sind besonders zu erwähnen die Vereinigten Staaten von Nordamerika (Lake Superior, Montana), Spanien und Portugal (Rio Tinto und Tharris), ferner Chile, Japan, Deutschland (Preussen, Mansfeld).

Für das nähere Studium der chemischen Hüttenkunde seien ausser den Werken von Ost und von Dammer (s. S. 217) auch Dürre's „Vorlesungen über allgemeine Hüttenkunde“ (Halle a. S., 1898) empfohlen.

Um chemisch reines Kupfer zu erhalten, erhitzt man reines Kupferoxyd im Wasserstoffstrom oder zersetzt die Lösung von reinem Kupfersulfat auf galvanischem Wege.

Metallisches Kupfer besitzt die bekannte rothe Farbe; in dünnen Blättchen lässt es grünes Licht durchscheinen. Es ist ziemlich weich und dehnbar, hat das spezif. Gewicht 8,5—8,9, schmilzt gegen 1080^0 und verdampft im Knallgasgebläse. In trockener Luft bleibt es unverändert, in feuchter bedeckt es sich allmählich mit einer grünen Schicht von basischem Kupferkarbonat (Grünspan). Wenn es an der Luft erhitzt wird, oxydirt es sich zu schwarzem Kupferoxyd.

Durch verdünnte Salzsäure oder Schwefelsäure wird Kupfer nicht verändert; wird es aber, mit diesen Säuren befeuchtet, der Luft ausgesetzt, so nimmt es Sauerstoff auf und löst sich allmählich. Unter den gleichen Umständen löst es sich auch in Ammoniakwasser. Durch heisse konzentrirte Schwefelsäure wird es unter Entwicklung von Schwefeldioxyd zu Kupfersulfat gelöst. In verdünnter Salpetersäure löst es sich schon in der Kälte unter Entwicklung von Stickoxyd. Aus den wässerigen Lösungen der Kupfersalze wird durch Zink und Eisen, ferner auch durch Phosphor metallisches Kupfer abgeschieden.



Kupfer bildet zwei Reihen von Verbindungen: Kupferoxydul- (Kupro-) und Kupferoxyd- (Kupri-) Verbindungen. In den Oxydverbindungen ist Kupfer zweiwerthig:

$$CuO \quad CuCl_2 \quad Cu(OH)_2 \quad SO_4Cu.$$

Sie sind viel beständiger als die Oxydulverbindungen: zu ihnen gehören die gewöhnlichen Salze des Kupfers. Sie gleichen in vielen Beziehungen den Verbindungen der andern zweiwerthigen Metalle, namentlich denen der Magnesiumgruppe und den Oxydulverbindungen des Eisens (FeO), Mangans (MnO), Kobalts und Nickels (vgl. S. 393).

Die Oxydulverbindungen des Kupfers gehen leicht an der Luft durch Sauerstoffaufnahme in Oxydverbindungen über. Sie ähneln den Quecksilberoxydulverbindungen (S. 385) und sind auch nach derselben Form wie diese zusammengesetzt:



$$CuCl \quad CuJ \quad Cu_2O \quad Cu_2S.$$

Sauerstoffsalze des Kupferoxyduls sind jedoch nicht bekannt.

Den gegebenen Formeln zufolge ist das Kupfer in seinen Oxydulverbindungen, gleich dem Silber, einwerthig. Hierfür sprechen auch die Siede- und Schmelzpunkte, welche Lösungen von Kupferoxydulsalzen in Pyridin, Piperidin und Methylsulfid besitzen. In diesen Lösungen sind die Salze als Nichtleiter — undissoziirt — vorhanden; nach den S. 315 erwähnten Methoden ergiebt sich, dass einigen davon, besonders dem Bromür, die einfache Molekularformel CuBr zukommt. Andere Salze dagegen besitzen die Neigung, als Doppelmoleküle aufzutreten; das Cyanür ist sogar nur als $Cu_2(CN)_2$ vorhanden. Man kann alsdann, wie bei den Merkurosalzen, eine aus zwei Metallatomen bestehende zweiwerthige Gruppe annehmen:

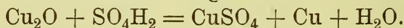
 

$$CN_Cu_Cu_CN \qquad Cl_Cu_Cu_Cl.$$

Auch die Dampfdichte des Chlorürs entspricht noch bei 1700° der doppelten Formel. Wir müssen also, wie bei den Merkuroverbindungen, beide Formeln noch als gleichwerthig betrachten. Vergl. hierzu S. 383, 386, 404 und Werner, Zeitschr. f. anorg. Chemie **15** (1897) 1.

Oxydulverbindungen des Kupfers.

Kupferoxydul Cu_2O, Kuprooxyd, findet sich als Rothkupfererz, das in Oktaëdern krystallisirt. Künstlich erhält man es durch Kochen einer Lösung von Kupfersulfat und Traubenzucker mit Kalilauge, wobei es sich als ein krystallinisches hellrothes Pulver ausscheidet. An der Luft verändert es sich nicht. In Ammoniakwasser ist es leicht löslich; die Lösung verschluckt Sauerstoff und färbt sich unter Oxydbildung blau. Bei Einwirkung von Schwefelsäure und anderen Sauerstoffsäuren bildet es Kupferoxydsalze, indem die Hälfte des Kupfers metallisch ausgeschieden wird:



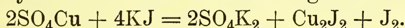
$$Cu_2O + SO_4H_2 = CuSO_4 + Cu + H_2O.$$

Das Hydrat $Cu_2(OH)_2$ wird aus der Lösung von Kupferchlorür Cu_2Cl_2 in Salzsäure durch Alkalien als ein gelbes Pulver gefällt, das sich an der Luft zu Kuprihydrat oxydirt.

Kupferchlorür CuCl oder Cu_2Cl_2, Kuprochlorid, entsteht beim Verbrennen von metallischem Kupfer in Chlorgas (neben Kupferchlorid $CuCl_2$), beim Ueberleiten von Chlorwasserstoff über Kupfer in mässiger Glühhitze, beim Kochen der Lösung von Kupferchlorid mit Kupfer ($CuCl_2 + Cu = Cu_2Cl_2$), und bei der Einwirkung reduzirender Stoffe auf Kupferchlorid. Um es darzustellen leitet man in

eine konzentrirte Lösung von Kupfersulfat und Chlornatrium Schwefeldioxyd ein; hierbei scheidet es sich als ein weisses, glänzendes Pulver aus, das aus kleinen Tetraëdern besteht. Es schmilzt bei 430° und destillirt gegen 1000°; seine Dampfdichte entspricht bei 1600—1700° der Formel Cu_2Cl_2. An feuchter Luft färbt es sich durch Sauerstoffaufnahme rasch grün, indem basisches Kupferchlorid $Cu\langle{}^{Cl}_{OH}$ gebildet wird. Am Lichte wird es schwarz. Das Kupferchlorür löst sich leicht in konzentrirter Salzsäure und in Ammoniak; beide Lösungen besitzen die kennzeichnende Eigenschaft, Kohlenoxydgas aufzunehmen; aus der mit Gas gesättigten salzs. Lösung scheiden sich farblose Blättchen von der Zusammensetzung $Cu_2Cl_2 + CO + 2H_2O$ ab.

Kupferjodür CuJ oder Cu_2J_2, Kuprojodid, wird aus den löslichen Kupferoxydsalzen durch Jodkalium gefällt:



$$2SO_4Cu + 4KJ = 2SO_4K_2 + Cu_2J_2 + J_2.$$

Indem man das mitgefällte Jod mittelst Aether auszieht, erhält man Kupferjodür als ein graues, in Säuren unlösliches Pulver.

Kupfersulfür Cu_2S, Kuprosulfid, findet sich in der Natur als *Kupferglanz* in Formen des rhombischen Systems krystallisirt. Es entsteht beim Verbrennen von Kupfer in Schwefeldampf und beim Erhitzen von Kupfersulfid im Wasserstoffstrome; nach dem Schmelzen erstarrt es zu regulären Krystallen. Mit Schwefelsilber verbunden, bildet es den Kupfersilberglanz $\left.\begin{matrix}Ag\\Cu\end{matrix}\right\}S$ oder $Cu_2S.Ag_2S$, der mit dem Kupferglanz isomorph ist.

Zu den Verbindungen des anscheinend einwerthigen Kupfers gehört auch **Kupferwasserstoff** CuH oder Cu_2H_2. Er scheidet sich als gelber, bald braun werdender amorpher Niederschlag aus, wenn man die Lösung von Kupfersulfat mit unterphosphoriger Säure erwärmt. Schon bei 60° zerfällt er in Kupfer und Wasserstoff. Mit Salzsäure bildet er Kupferchlorür: $Cu_2H_2 + 2HCl = Cu_2Cl_2 + 2H_2$. Vergl. *Mylius* und *Fromm*, Berl. Ber. **27** (1894) I, 647.

Oxydverbindungen des Kupfers.

Die vom Kupferoxyd abstammenden Salze (*Kuprisalze*) sind in ihren Krystallwasserverbindungen gewöhnlich blau oder grün gefärbt; wasserfrei sind sie meist farblos.

Kupferhydroxyd $Cu(OH)_2$, Kuprihydroxyd, scheidet sich als voluminöser, bläulicher Niederschlag aus, wenn man zu löslichen Kupfersalzen Kali- oder Natronlauge im Ueberschusse zufügt. Beim Erwärmen, selbst unter Wasser, besonders schnell bei Gegenwart

von freiem Alkali, verliert es Wasser und verwandelt sich in schwarzes Kupferoxyd. Durch Lösungen von Halogenalkalien, aber auch von Kupferchlorid, wird es theilweise in Kupferoxydulsalz verwandelt, unter Bildung von Alkalisuperoxyd oder Entwicklung von Sauerstoff: $2Cu(OH)_2 + 2KBr = Cu_2Br_2 + K_2O_2 + 2H_2O$. [Spring und Lucion Zeitschr. f. anorg. Chem. 2 (1892) 195].

Kupferoxyd CuO, Kuprioxyd, wird gewöhnlich durch Glühen von Kupferspähnen an der Luft, oder auch durch Glühen von Kupfernitrat dargestellt. Es bildet ein schwarzes amorphes Pulver, das bei hoher Temperatur zusammensintert und metallglänzend wird. Wenn es mit organischen Stoffen erhitzt wird, oxydirt es deren Kohlenstoff zu Kohlendioxyd und deren Wasserstoff zu Wasser, wobei es selbst zu metallischem Kupfer reduzirt wird; hierauf beruht seine Anwendung zur Analyse von Kohlenstoffverbindungen.

Oxyd wie Hydroxyd von Kupfer lösen sich in Ammoniak mit dunkelblauer Farbe. Die Lösung besitzt die Eigenschaft, Holzfaserstoff (Papier, Baumwolle) zu lösen — Schweizer'sches Reagenz.

Kupferchlorid $CuCl_2$, Kuprichlorid, wird durch Auflösen von Kupferoxyd oder -karbonat in Salzsäure erhalten. Es krystallisirt aus Wasser mit 2 Mol. H_2O in hellgrünen rhombischen Nadeln und ist in Wasser und Alkohol leicht löslich. Beim Erhitzen verliert das Hydrat Wasser und giebt wasserfreies Kupferchlorid, das bei Rothglühhitze in Chlor und Kupferchlorür zerfällt. Mit Chlorkalium und Chlorammonium bildet es schön krystallisirende Doppelsalze.

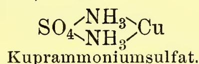
Kupferbromid gleicht dem Chlorid; das Jodid ist nicht bekannt, da es bei seiner Bildung sogleich in Kupferjodür und Jod zerfällt (s. S. 397).

Kupfersulfat $SO_4Cu + 5H_2O$, schwefelsaures Kupfer, Kuprisulfat, gewöhnlich Kupfervitriol genannt, kann durch Auflösen von Kupfer in heisser konzentrirter Schwefelsäure erhalten werden. Im Grossen gewinnt man es durch Rösten von Kupferglanz. Es bildet grosse blaue trikline Krystalle, die an der Luft etwas verwittern. Bei 100° verliert es $4H_2O$; das fünfte Molekül Wasser geht erst über 200° fort. Das wasserfreie Salz ist farblos, zieht sehr begierig Wasser an und bildet wieder das blaue, Krystallwasser enthaltende.

Obgleich Kupfersulfat nur mit $5H_2O$ krystallisirt, vermag es doch, ganz wie die Sulfate der Magnesiumgruppe (S. 375) mit Kalium- und Ammoniumsulfat Doppelsalze zu bilden, die mit $6H_2O$ krystallisiren und mit den Doppelsalzen der Metalle der Magnesiumgruppe isomorph sind.

Das Kupfersulfat wird in der Galvanoplastik angewandt. Zersetzt man seine Lösung durch den galvanischen Strom, so scheidet sich auf den leitenden, in die Lösung getauchten Gegenständen, die mit dem negativen Pole verbunden sind, eine gleichmässige Schicht von Kupfer ab. Als positiver Pol dient eine Kupferplatte, von der die Jonen SO_4 soviel lösen, wie sich am negativen Pole abscheidet; die Lösung bleibt also immer gleich stark.

Fügt man zu einer Lösung von Kupfersulfat Ammoniak, bis zur Wiederauflösung des anfangs gefällten Kupferhydroxydes, so erhält man eine dunkelblaue Flüssigkeit, aus der durch Alkohol ein dunkelblauer, krystallinischer Niederschlag von der Zusammensetzung $SO_4Cu.4NH_3 + H_2O$ gefällt wird. Bei 150° verliert er Wasser und 2 Mol. Ammoniak, und verwandelt sich in $SO_4Cu.2NH_3$. Man nimmt an, dass diese Körper Ammoniumsalze sind, worin ein Theil des Wasserstoffs durch Kupfer ersetzt ist, und nennt sie Kuprammoniumverbindungen, z. B.:



Kuprammoniumsulfat.

Die andern löslichen Kupfersalze geben mit Ammoniak entsprechende Verbindungen.

Kupfernitrat $(NO_3)_2Cu$, salpetersaures Kupfer, krystallisirt mit 3 oder 6 Molekülen Wasser, besitzt eine dunkelblaue Farbe und ist in Wasser und Alkohol leicht löslich. Beim Erhitzen hinterlässt es Kupferoxyd.

Kupferkarbonate. Das neutrale Salz CO_3Cu ist nicht bekannt. Fügt man zu der warmen Lösung eines Kupfersalzes Natriumkarbonat, so scheidet sich das basische Karbonat $CO_3Cu.Cu(OH)_2$ oder $CO\begin{smallmatrix}\diagup O.Cu.OH \\ \diagdown O.Cu.OH\end{smallmatrix}$ als grüner Niederschlag aus. In der Natur kommt diese Verbindung als Malachit vor, in grösseren Mengen namentlich in Sibirien. Ein anderes basisches Salz $2CO_3Cu.Cu(OH)_2$ bildet den schön blauen Kupferlasur.

Kupferarsenit, arsenigsaures Kupfer, scheidet sich als schön hellgrüner Niederschlag aus, wenn man zu der Lösung eines Kupfersalzes Natriumarsenit hinzufügt. Einheitlich und von bestimmter Zusammensetzung ist jedoch dieser Niederschlag nicht [vergl. S. 254]. Unter dem Namen Scheele's Grün fand er früher als Farbe ausgedehnte Anwendung, wird aber gegenwärtig wegen seiner Giftigkeit durch andere grüne Farben (wie Guignetsgrün und Anilingrün) ersetzt.

Kupfersulfid CuS wird durch Schwefelwasserstoff aus Kupferlösungen als schwarzer Niederschlag gefällt, der in verdünnten

Säuren unlöslich ist. Feucht oxydirt es sich an der Luft langsam zu Kupfersulfat. Durch Wasserstoff wird es in der Glühhitze in Kupfersulfür Cu_2S übergeführt.

Legirungen des Kupfers. Reines Kupfer ist sehr dehnbar, lässt sich leicht walzen und zu feinem Draht ausziehen. Es kann aber nicht gut in Formen gegossen werden, da es sich beim Abkühlen ungleichmässig zusammenzieht und die Formen nicht ausfüllt. Man gebraucht daher zu Gusswaaren Legirungen von Kupfer mit anderen Metallen.

Die wichtigsten Kupferlegirungen sind folgende:

Messing besteht aus 3 Theilen Kupfer und 1 Theil Zink, besitzt eine gelbe Farbe und ist beträchtlich härter als reines Kupfer. Gewöhnlich wird dem Messing noch 1—2% Blei zugefügt, wodurch seine Bearbeitung auf der Drehbank erleichtert wird. Tomback enthält nur 15% Zink und hat eine goldähnliche Farbe. Die Legirung von 1 Th. Zink und 5,5 Th. Kupfer dient zur Darstellung des unechten Blattgoldes.

Legirungen von Kupfer mit Zinn heissen Bronzen. Die modernen Bronzen enthalten meist auch Zink und Blei; die japanischen auch Silber und Gold. Kanonenbronze enthält 90% Kupfer und 10% Zinn; Glockenmetall 20 bis 25% Zinn.

Sog. Neusilber oder Argentan ist eine Legirung von Kupfer, Zinn und Nickel (siehe dieses). Die deutschen Kupfermünzen bestehen aus 95% Kupfer, 4% Zinn und 1% Zink.

Von anderen in der Technik gebrauchten Kupferlegirungen seien erwähnt:

Phosphorbronze (von Künzel) besteht aus 90 Th. Kupfer, 9 Th. Zinn und 0,5—0,8 Th. Phosphor, durch den die Härte, Festigkeit und Widerstandsfähigkeit gegen Oxydation beträchtlich erhöht wird. Sie dient namentlich zur Darstellung von Axenlagern und Maschinentheilen. Siliciumbronze, die an Stelle des Phosphors Silicium enthält, zeichnet sich durch grosse Festigkeit und Leitungsfähigkeit aus; sie wird zu Telephondrähten und Führungskabeln elektrischer Bahnen verwendet.

Manganbronze. Das aus 70% Kupfer und 30% Mangan bestehende sogenannte Kupromangan (von Létrange) lässt sich mit Kupfer und verschiedenen Kupferlegirungen zusammenschmelzen und verleiht denselben grosse Härte und Festigkeit. Manganbronzen finden namentlich zu Schiffsschrauben Anwendung. Ueber Aluminiumbronze siehe S. 415.

Erkennung von Kupferverbindungen. Die meisten krystallwasserhaltigen Kupferoxydsalze sind blau oder grün gefärbt. Mit Ausnahme des Schwefelkupfers lösen sich alle Kupferverbindungen in Ammoniak mit kräftig blauer Farbe. Ferrocyankalium (s. d.) erzeugt in wässrigen Lösungen von Kupferoxydsalzen einen rothbraunen Niederschlag oder eine rothbraune Färbung (Ferrocyankupfer). Taucht man in die Lösung eines Kupfersalzes einen blanken Eisenstab, so bedeckt er sich mit einer rothen Kupferschicht. Flüchtige Kupferverbindungen färben die Flamme blau oder grün. Das Spektrum einer solchen Flamme enthält mehrere blaue oder grüne Linien.

Silber.

$Ag = 107,93$.

Silber kommt gediegen in der Natur vor. Unter seinen Erzen sind die wichtigsten Silberglanz (Schwefelsilber Ag_2S) und verschiedene Verbindungen mit Schwefel, Arsen, Antimon, Kupfer und anderen Metallen [lichtes Rothgiltigerz Ag_3AsS_3, dunkles Ag_3SbS_3; Fahlerz mit zahlreichen anderen Sulfiden, Silberkupferglanz $(CuAg)S$]. Seltener findet es sich in Verbindung mit Chlor (Hornsilber $AgCl$), Brom und Jod. Geringe Mengen Schwefelsilber finden sich in fast jedem Bleiglanze (PbS). Den grössten Antheil an der Gewinnung von Silber haben die Vereinigten Staaten von Nordamerika, dann Mexiko, hierauf folgen Bolivia, Australien, Deutschland (Sachsen) und Chile.

Die hüttenmännische Gewinnung von Silber aus seinen Erzen wird, je nach der Menge, in der es darin enthalten ist, der chemischen Zusammensetzung der Erze und den örtlichen Verhältnissen durch verschiedene, aber immer recht verwickelte Verfahren erzielt. Hier können nur die wichtigsten davon und auch diese nur in grossen Umrissen angegeben werden; das Nähere findet man in den Werken über chemische Technologie (s. S. 395). — Nur sehr wenige, besonders reiche Erze gestatten ein unmittelbares Ausbringen des Silbers; weitaus das meiste Silber wird gewonnen entweder I) durch Herstellung von silberhaltigem Blei und Abscheidung daraus; oder II) durch sog. Amalgamation; oder III) durch Ueberführen des Silbers in lösliche Verbindungen und Fällen aus den erhaltenen Lösungen.

I) Verbleiung mit Treibprozess und Feinbrennen. Die Erze werden entweder gemeinsam mit Bleierzen auf Metall verarbeitet (s. Blei) oder, wenn sie über ein Zehntel Silber enthalten, unmittelbar in Blei eingeschmolzen. Aus dem silberhaltigen Blei wird auf verschiedene Weise eine an Silber reiche Silberbleilegirung dargestellt. a) Durch Pattinsoniren. Wenn man geschmolzenes, silberhaltiges Blei langsam erkalten lässt, krystallisirt zuerst reines Blei aus, das mit Sieben ausge-

schöpft wird; eine leicht schmelzbare, an Silber reichere Legirung bleibt zurück. b) Durch Parkesiren (Zinkentsilberung). Beruht auf der Bildung einer schwer schmelzbaren Bleizinksilberlegirung beim Zusatz von Zink zu geschmolzenem silberarmen Blei. Diese Legirung tritt beim Erkalten der Schmelze als sog. „Zinkschaum" an die Oberfläche. Das Zink wird daraus durch Destillation entfernt. Das auf die eine oder andere Weise erhaltene, an Silber reichere Blei wird nun der Kupellation (Treibarbeit) unterworfen; d. h. man schmilzt es unter Luftzutritt in Flammenöfen, deren Sohle aus einer porösen Masse besteht. Hierbei wird das Blei zu leichtflüssigem Bleioxyd oxydirt, das theils aus Seitenöffnungen des Treibherdes abfliesst, theils von der porösen Sohle des Herdes (der Kapelle) eingesogen wird; das Silber wird nicht oxydirt und hinterbleibt schliesslich auf der Kapelle (Feinbrennen).

II) Das Amalgamationsverfahren beruht darauf, dass Quecksilber Silber löst und auch dessen Verbindungen unter Bildung von Silberamalgam zersetzt. Manche Erze werden zuerst mit Chlornatrium geröstet, wobei Chlorsilber entsteht. Die zerkleinerte Masse wird sodann in rotirenden Fässern mit Eisenspähnen und Wasser durchgemengt. Hierbei scheidet Eisen aus dem Chlorsilber metallisches Silber aus: $2AgCl + Fe = FeCl_2 + 2Ag$. Das ausgeschiedene Silber wird dann, um es von Beimengungen zu trennen, in Quecksilber aufgelöst; das flüssige Amalgam wird geglüht; hierbei destillirt Quecksilber über und bleibt Silber zurück. Wegen Mangel an Brennstoff werden in Mexiko und Peru die Silbererze mit Chlornatrium und Kupfersulfat bei Gegenwart von Wasser gemengt; hierbei bildet sich Kupferchlorür, das sich mit Schwefelsilber in Chlorsilber und Kupfersulfür umsetzt: $Cu_2Cl_2 + Ag_2S = Cu_2S + 2AgCl$.

III) Silbergewinnung durch Lösen und Fällen. Die Erze werden zuerst für sich, dann unter Zusatz von Kochsalz geröstet, wobei zuerst Silbersulfat, dann Chlorsilber entsteht. Das Röstgut wird mit heisser starker Kochsalzlösung ausgezogen, wodurch Chlorsilber in Lösung geht. Aus der Lösung wird das Silber durch Kupfer abgeschieden; aus der so entstandenen Kupferchlorür-haltigen Lösung gewinnt man das Kupfer durch Eisen zurück (Augustin). Nach anderen Verfahren entzieht man den für sich gerösteten Erzen das Silbersulfat durch Wasser und behandelt die Lösung mit Kupfer (Ziervogel); oder man entzieht das Silber den Erzen durch Natrium-Kupfer-thiosulfat; aus der Lösung fällt man das Silber durch Calciumsulfhydratlösung als Schwefelsilber (Russel).

Das Handels-Silber (Werksilber) enthält in wechselnder Menge Kupfer und Spuren anderer Metalle. Um chemisch reines Silber darzustellen, wird Werksilber in Salpetersäure gelöst und aus der Lösung mittelst Salzsäure Chlorsilber gefällt:



$$NO_3Ag + HCl = AgCl + NO_3H.$$

Dieses reduzirt man alsdann entweder durch Schmelzen mit Natriumkarbonat, oder durch Zink oder Eisen bei Gegenwart von Wasser:



$$2AgCl + CO_3Na_2 = 2NaCl + 2Ag + CO_2 + O$$

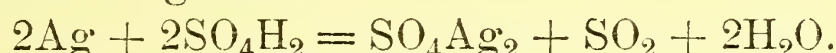


$$2AgCl + Zn = ZnCl_2 + 2Ag.$$

Silber ist rein weiss, stark glänzend, vom spezif. Gew. 10,5. Es ist ziemlich weich und sehr dehnbar und kann zu sehr dünnem Draht ausgezogen werden. Es krystallisirt in Oktaëdern, schmilzt

gegen 960° und verwandelt sich in der Knallgasflamme in einen grünlichen Dampf. Es ist der beste Leiter für Wärme und Elektrizität. Durch Sauerstoff wird Silber nicht oxydirt; bei der Einwirkung von Ozon bedeckt es sich mit einer sehr dünnen Schicht von Silbersuperoxyd. Geschmolzenes Silber nimmt 22 Volume Sauerstoff auf, jedoch ohne sich mit ihm chemisch zu verbinden, denn beim Abkühlen entweicht er wieder [Spratzen des Silbers].

Mit den Halogenen vereinigt sich Silber unmittelbar; bei der Einwirkung von Salzsäure bedeckt es sich mit einer unlöslichen Schicht von Chlorsilber. Von starker Schwefelsäure wird es in der Hitze zu Silbersulfat gelöst:



$$2Ag + 2SO_4H_2 = SO_4Ag_2 + SO_2 + 2H_2O.$$

Das beste Lösungsmittel für Silber ist Salpetersäure, die auch verdünnt und in der Kälte es zu Silbernitrat löst.

Da Silber ziemlich weich ist, verwendet man gewöhnlich seine Legirungen mit Kupfer, die grössere Härte besitzen. Die meisten Silbermünzen (Thaler, Mark, Gulden, Franken) bestehen aus 90% Silber und 10% Kupfer, die englischen Schillings enthalten 92,5% Silber. In Deutschland wurde früher der Silbergehalt der Legirungen nach der Anzahl Lothe Silber bestimmt, die in einer Mark (= 16 Loth) enthalten waren; seit 1870 jedoch bezeichnet man das Feinsilber mit $^{1000}/_{1000}$ und giebt den Feingehalt der Legirung durch Tausendtheile an.

Mit Sauerstoff bildet Silber 3 Verbindungen, wovon jedoch nur das Oxyd entsprechende Salze giebt.

Silberoxyd Ag_2O scheidet sich aus der Lösung von Silbernitrat durch Kali- oder Natronlauge als ein graubrauner amorpher Niederschlag aus. Es löst sich etwas in Wasser und bläut rothes Lackmuspapier. Hierin, wie auch in der neutralen Reaktion des Silbernitrats, äussert sich die stark basische, alkaliähnliche Natur des Silbers und seines Oxydes, während die löslichen Salze fast aller anderen Schwermetalle saure Reaktion zeigen (vgl. S. 393). Beim Erhitzen auf 250° zersetzt sich Silberoxyd in Silber und Sauerstoff; durch Wasserstoff wird es schon bei 100° reduzirt. Silberhydroxyd AgOH ist nicht bekannt; feuchtes Silberoxyd wirkt jedoch ähnlich wie ein Hydroxyd.

Löst man frisch gefälltes Silberoxyd in Ammoniakwasser und lässt die Lösung dann verdunsten, so scheiden sich schwarze Krystalle von der Zusammensetzung $Ag_2O.2NH_3$ aus, die getrocknet bei der leisesten Berührung explodiren (Knallsilber).

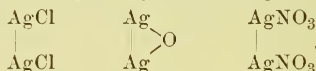
S i l b e r s u b o x y d Ag_4O soll beim Erhitzen von zitronensaurem Silber im Wasserstoffstrom entstehen und ein schwarzes, sehr unbeständiges Pulver sein, das leicht in Silberoxyd und Silber zerfällt.

S i l b e r s u p e r o x y d AgO oder Ag_2O_2 entsteht beim Ueberleiten von Ozon über Silber oder Silberoxyd, und bei der Zersetzung von Silbernitratlösung durch den galvanischen Strom. Es bildet schwarze, glänzende Oktaëder und zersetzt sich bei 100° in Silberoxyd und Sauerstoff (M u l d e r).

Die Silbersalze sind nach der Form AgX zusammengesetzt; sie leiten sich alle vom Silberoxyd Ag_2O ab und werden deshalb S i l b e r o x y d v e r b i n d u n g e n genannt. Sie entsprechen den Kupferoxydul- (Kupro-) und Quecksilberoxydul- (Merkuro-)Verbindungen und ähneln namentlich den ersteren; es wäre daher richtiger, sie als Oxydulverbindungen zu bezeichnen. Verbindungen der zweiwerthigen Form AgX_2, wie vom Kupfer und Quecksilber, sind vom Silber nicht bekannt. Wenn man aber den Kupferoxydul- und Quecksilberoxydulverbindungen die verdoppelten Formeln:



zuschreibt (vgl. S. 383 u. 396), weil ihr chemisches Verhalten dafür zu sprechen scheint und beim Kupferchlorür die Dampfdichte dazu zwingt, so kann man auch für die Silberoxydverbindungen die Formeln:



annehmen. Alsdann erschiene das Silberatom zweiwerthig und wäre ein voller Parallelismus mit dem Kupfer hergestellt. Hierfür spricht auch der Umstand, dass in Lösungen von Pyridin, Methylsulfid u. ä. Chlor-, Brom- und Jodsilber die kolligativen Eigenschaften derart beeinflussen, als besässen diese Moleküle die Formeln Ag_2Cl_2, Ag_2Br_2, Ag_2J_2 und z. Th. noch höhere. Vergl. S. 314 u. 396.

Indessen bezeichnen wir durch die chemischen Formeln der festen Körper im Allgemeinen nicht ihre wahren Molekulargrössen, wie dies für die gasförmigen Körper der Fall ist, sondern nur ihre einfachste atomistische Zusammensetzung. Es ist sehr wahrscheinlich, dass selbst so einfache chemische Verbindungen, wie Chlorkalium und Chlorsilber, im festen Zustande aus grösseren Gefügen der einfachsten chemischen Moleküle bestehen — entsprechend den Formeln $(KCl)_n$, $(AgCl)_m$. Hierfür spricht z. B. das Dasein verschiedener Arten von Chlor- und Bromsilber, die sich durch äussere Eigenschaften und v e r s c h i e d e n e Lichtempfindlichkeit unterscheiden. Die oben angeführte Verdoppelung der Formeln (Cu_2Cl_2, Hg_2Cl_2 u. s. w.) beruht wesentlich auf dem Bestreben, alle Verbindungen eines Elementes, gemäss der Lehre von der konstanten Valenz, aus e i n e m Werthe desselben abzuleiten — was jedoch nicht durchführbar ist (vgl. S. 193 u. 383). Nach der jetzigen Valenzlehre, wie sie sich im periodischen System darstellt, sind die Verbindungen nach bestimmten Formen oder Typen gebaut (MeCl, $MeCl_2$, $MeCl_3$ u. s. w.), durch die ihre Eigenschaften wesentlich mit bedingt werden (vgl. S. 383); für die Aehnlichkeit der Metallverbindungen ist es nebensächlich, ob die den einfachen For-

meln entsprechenden Mengen im festen oder dampfförmigen Zustande zu grösseren Gefügen zusammentreten (vgl. HgCl und Cu_2Cl_2, — $AlCl_3$, $Al(CH_3)_3$ und Al_2Cl_6, $GaCl_3$ und Ga_2Cl_6, — $SnCl_2$, Sn_2Cl_4, $PbCl_2$ u. a. m.). Ebenso ist es bei den Sesquioxyden Me_2O_3 gleichgültig, ob sie von vermeintlich dreiwerthigen oder von vierwerthigen Metallen sich ableiten. Dasselbe gilt auch von den Metallverbindungen $Me_3O_4 = (MeO.O)_2Me$ (s. die Spinelle S. 419).

Ob wir für die Metallverbindungen die *einfachen* oder die *verdoppelten* Formeln anwenden, ist demnach für uns noch von *keiner wesentlichen Bedeutung*.

Silberchlorid AgCl kommt in der Natur als *Hornsilber* regulär krystallisirt vor. Fügt man zu der wässrigen Lösung eines Silbersalzes Salzsäure, so scheidet es sich als weisser käsiger Niederschlag aus; es schmilzt gegen 490° zu einer gelben Flüssigkeit, die beim Erkalten zu einer hornartigen Masse erstarrt. Silberchlorid ist in verdünnten Säuren unlöslich; es löst sich ziemlich leicht in rauchender Salzsäure und in Chlornatriumlösung, sehr leicht in Ammoniak, Cyankalium und unterschwefligsaurem Natrium. Aus ammoniakalischer Lösung krystallisirt es in Oktaëdern. Trockenes Chlorsilber verschluckt Ammoniakgas und bildet damit eine weisse Verbindung $2AgCl.3NH_3$, die schon bei 38° alles Ammoniak verliert.

Silberbromid AgBr wird durch Bromwasserstoff oder lösliche Brommetalle aus den Silbersalzen gefällt. Es ist weissgelb und in Ammoniak löst es sich schwieriger wie Chlorsilber, dem es im Uebrigen gleicht. Durch Chlor wird es in Silberchlorid verwandelt (s. u.).

Silberjodid AgJ unterscheidet sich von dem Chlorid und Bromid durch seine gelbe Farbe und seine Unlöslichkeit in Ammoniak. Geschmolzenes Silberjodid erstarrt zunächst in regulären Krystallen, die sich allmählich in hexagonale Krystalle umwandeln; erhitzt man diese auf 146°, so werden sie plötzlich regulär. Durch Jodwasserstoffsäure wird Jodsilber leicht zu AgJ.HJ gelöst, das sich beim Verdunsten der Lösung in glänzenden Schuppen ausscheidet. Leitet man Chlor- oder Bromgas über erhitztes Silberjodid, so wird es in Chlor- bez. Bromsilber verwandelt; dagegen werden durch Jodwasserstoff Chlor- und Bromsilber in Jodsilber übergeführt.

Diese entgegengesetzten Reaktionen lassen sich nach dem Satze der grössten Wärmeentwicklung erklären: Chlor und Brom verdrängen Jod aus allen Jodiden, weil deren Bildungswärme geringer ist, als die der Bromide und Chloride, hingegen wird aus Chlorsilber durch Jodwasserstoff (gasförmig oder in Wasser gelöst) Jodsilber gebildet:



$$AgCl + HJ = AgJ + HCl,$$

weil die Wärmetönung der Reaktion eine positive ist (für die gasförmigen

Halogenwasserstoffe + 12,5, für die gelösten + 10,6 Kal.). Demgegenüber ist jedoch an eine Beobachtung von Julius zu erinnern, wonach sowohl Chlor- als auch Jodsilber durch Erhitzen in Bromdampf in Bromsilber, und andrerseits Chlor- und Bromsilber durch Erhitzen in Joddampf in Jodsilber übergehen. Wir haben es hier offenbar mit Massenwirkungen zu thun. [Zeitschrift f. analyt. Chem. (1883) **22**, 523; vgl. auch Blau, Wien. Monatsh. **17** (1896) 547].

Chlorsilber und noch mehr Bromsilber färben sich an Licht, das reich an chemisch wirksamen Strahlen ist, sehr rasch violett und schliesslich dunkelschwarz, was der Bildung von Silbersubchlorid Ag_2Cl bez. -subbromid Ag_2Br zugeschrieben wird. Reines Jodsilber ist ziemlich unempfindlich gegen Licht, äusserst empfindlich dagegen, wenn es Silbernitrat oder solche Stoffe enthält, die Jod aufzunehmen vermögen (z. B. Tannin). Hierauf beruht die Anwendung dieser Silbersalze in der Photographie.

Auf Silberplatten, die Jod-, Brom- oder Chlordämpfen ausgesetzt waren und desshalb mit einer sehr dünnen Schicht von Halogensilber überzogen sind, entstehen in der Kamera obskura unsichtbare Lichtbilder; an den belichteten Stellen verdichten sich Quecksilberdämpfe, wodurch das Bild sichtbar wird (Daguerreotypie; 1839). An Stelle dieses ersten photographischen Verfahrens sind jetzt folgende getreten:

1) Nasses Kollodiumverfahren. Eine Glasplatte wird mit Kollodium (einer Lösung von Schiessbaumwolle in Aether-Alkohol) überzogen, worin Jodcadmium, Jodammonium nebst ungef. dem vierten Theile Bromammonium bez. -calcium aufgelöst sind. Sobald die Schicht durch Verdunstung von Aether-Alkohol erstarrt ist, wird die Platte in Silbernitratlösung getaucht, wodurch auf ihrer Oberfläche Jod- und Bromsilber niedergeschlagen werden. Die noch feuchte Platte kommt in die Kamera obskura; nach der Aufnahme wird sie in ein Bad aus Eisenvitriol, Pyrogallol oder Gallussäure getaucht. Durch diese reduzirenden Stoffe wird aus der Silbernitratlösung, die der Platte noch anhängt, Silber auf den belichteten Stellen ausgeschieden und dadurch das vorher unsichtbare Bild „entwickelt". Die durch Licht nicht veränderten Silbersalze werden durch Eintauchen der Platte in Cyankalium- oder Natriumthiosulfatlösung entfernt (Fixiren des Bildes).

2) Bromsilbergelatineverfahren. Die Platten sind mit Bromsilber überzogen, welches in geschmolzener Gelatine fein vertheilt ist; nach dem Erstarren des Ueberzuges sind diese Trockenplatten lange haltbar. Durch die Lichtwirkung entsteht Silbersubbromid, welches durch alkalisches Pyrogallol, Hydrochinon, Hydroxylamin, durch Kaliumferrooxalat und Eikonogen (amido-β-naphtol-β-monosulfosaures Natron s. org. Chem.) rascher reduzirt wird, wie unverändertes Bromsilber, das auch hier durch unterschwefligsaures Natron entfernt wird.

Das so erhaltene Negativ ist an den von Licht getroffenen Stellen mit einer dunklen Silberschicht bedeckt, während die Stellen, die den beschatteten des aufgenommenen Gegenstandes entsprechen, hell erscheinen. Die Kopirung des Glasnegativs auf Papier, das durch Silbersalze lichtempfindlich gemacht ist, wird in ähnlicher Weise ausgeführt.

Silbernitrat NO_3Ag, salpetersaures Silber (*Argentum nitricum*), wird durch Auflösen von reinem Silber (S. 403) in verdünnter Salpetersäure erhalten. Es krystallisirt aus der wässerigen Lösung in grossen rhombischen Tafeln (isomorph mit Kalisalpeter). Es löst sich bei gewöhnlicher Temperatur in $1/2$ Theil Wasser oder in 4 Theilen Alkohol; die Lösung reagirt neutral, im Gegensatze zu den sauer reagirenden Lösungen der Salze fast aller andern Schwermetalle (vergl. S. 393). Es schmilzt gegen 200°; wieder abgekühlt erstarrt es zu einer strahlig krystallinischen Masse. Reines Silbernitrat verändert sich nicht am Lichte. Durch organische Stoffe wird es geschwärzt. Es wirkt stark ätzend und dient daher zum Beizen von Wunden (Höllenstein).

Beim Auflösen von Werksilber in Salpetersäure und Eindampfen der Lösung erhält man ein Gemenge von Silbernitrat mit Kupfernitrat. Um daraus das Silbersalz abzuscheiden, schmilzt man es bei dunkler Rothgluth, wobei sich Kupfernitrat unter Bildung von Kupferoxyd zersetzt; das unveränderte Silbernitrat wird durch Wasser ausgezogen.

Silbernitrit NO_2Ag, salpetrigsaures Silber, wird aus einer konzentrirten Lösung von Silbernitrat durch Kaliumnitrit gefällt. Es krystallisirt in Nadeln, die in Wasser schwer löslich sind; zersetzt sich beim Erhitzen über 90°.

Silbersulfat SO_4Ag_2, schwefelsaures Silber, wird durch Auflösen von Silber in heisser Schwefelsäure erhalten. Es krystallisirt in kleinen rhombischen Prismen, die in Wasser schwer löslich sind. Ist isomorph mit dem wasserfreien Natriumsulfat.

Silbersulfit SO_3Ag_2, schwefligsaures Silber, scheidet sich als weisser käsiger Niederschlag aus, wenn man zu der Lösung von Silbernitrat schweflige Säure hinzufügt. Schwärzt sich am Licht und zersetzt sich schon bei 100°: $2SO_3Ag_2 = SO_4Ag_2 + Ag_2 + SO_2$.

Stickstoffsilber N_3Ag, ist dem Chlorsilber sehr ähnlich; nur ist es lichtbeständiger und explodirt durch Schlag oder Erhitzen mit grosser Heftigkeit. Man erhält es nach Angeli sehr leicht durch Versetzen einer konz. wässrigen Lösung von Silbernitrit mit einer ebenfalls gesättigten wässrigen Lösung von Hydrazinsulfat [Berl. Ber. **26** (1893) III, 885; vgl. S. 147 u. 386].

Silbersulfid Ag_2S, Schwefelsilber, kommt, meist in Oktaëdern krystallisirt, als Silberglanz vor. Durch Schwefelwasserstoff wird es aus Silberlösungen als amorpher, schwarzer Niederschlag gefällt. Beim vorsichtigen Glühen an der Luft wird es zu Silbersulfat oxydirt. Es ist in Wasser und in Ammoniak unlöslich.

Silberdisulfid, Ag_2S_2, ein sammtbraunes amorphes Pulver, scheidet sich aus, wenn eine Lösung von Silbernitrat in Benzonitril mit einer solchen von Schwefel in Schwefelkohlenstoff vermischt wird. Von verd. Salzsäure wird es unter Entwicklung von Schwefelwasserstoff in ein Gemisch von Schwefel und Chlorsilber verwandelt: $Ag_2S_2 + 2HCl = 2AgCl + H_2S + S$.

Versilberung. Silber mit mehr als 15% Kupfer ist gelblich gefärbt. Um daraus verfertigte Gegenstände rein weiss zu machen, erhitzt man sie bei Luftzutritt auf Rothgluth. Hierbei wird an der Oberfläche das Kupfer oxydirt und kann durch verdünnte Schwefelsäure entzogen werden; die Oberfläche besteht dann nur aus Silber.

Metalle und Legirungen (Neusilber, Argentan) werden auf trocknem oder nassem Wege versilbert. Bei der Feuerversilberung trägt man auf die Oberfläche der zu versilbernden Gegenstände mittelst einer Bürste flüssiges Silberamalgam auf und erhitzt in einem Ofen, wobei sich das Quecksilber verflüchtigt; die mit Silber bedeckte matte Oberfläche wird polirt.

Die galvanische Versilberung, die gegenwärtig fast alle anderen Verfahren verdrängt hat, beruht auf der elektrolytischen Zersetzung von gelöstem Cyansilber-Cyankalium AgCN,KCN, wobei sich Silber auf dem Gegenstande niederschlägt, der als elektronegativer Pol dient.

Um Glas zu versilbern, bedeckt man es mit einer Mischung von ammoniakalischer Silberlösung und reduzirenden organischen Stoffen, wie Aldehyd, Milchzucker, Weinsäure. Unter bestimmten Bedingungen setzt sich das reduzirte Silber auf dem Glase als gleichmässiger Metallspiegel ab.

Erkennung der Silberverbindungen. Salzsäure fällt aus Silberlösungen weisses, käsiges Silberchlorid, das sich in Ammoniak leicht löst. Durch Zink, Eisen, Kupfer, Quecksilber wird aus den Lösungen der Silbersalze, wie auch aus vielen unlöslichen Verbindungen (wie Chlorsilber), metallisches Silber ausgeschieden.

Gold.

Au = 197,2.

Gold kommt in der Natur fast ausschliesslich gediegen vor, eingesprengt in einige der ältesten Felsarten (Berggold). Durch Zertrümmerung und Verwitterung dieser Gesteine sind die Goldsandlager entstanden. In geringer Menge findet es sich in fast jedem Flusssande (Seifen- oder Waschgold). Mit Tellur verbunden kommt es als sog. Schrifterz in Siebenbürgen vor. Ferner ist es in sehr geringer Menge in den meisten Eisenkiesen und in vielen Bleierzen enthalten. Zur Abscheidung der Goldkörner wird der goldführende Sand oder die zerkleinerte Felsart mit fliessendem Wasser gewaschen, wobei die leichteren Theilchen weggeführt werden und das spezifisch sehr schwere Gold zurück bleibt. Weite Verbreitung fand neuerdings das Mac-Arthur und Forrest Verfahren zur Goldgewinnung aus Erzen, wonach diese zerkleinert und geröstet mit Cyankaliumlösung ausgelaugt werden (s. S. 410). Das Gold geht als Aurokaliumcyanid $AuK(CN)_2$ in Lösung und wird daraus durch Zink abgeschieden: $2Au + 4KCN + H_2O + O = 2AuK(CN)_2 + 2KHO$. — Für die Gewinnung von Gold sind die Ver-

einigten Staaten von Nord-Amerika, Australien, Russland und Südafrika, neuerdings das Yukongebiet (Klondyke) in Alaska von hervorragender Bedeutung.

Natürliches Gold enthält fast stets Silber, Kupfer und verschiedene andere Metalle. Um es davon zu trennen, wird es mit Salpetersäure oder konzentrirter Schwefelsäure gekocht, wodurch die genannten Metalle in Lösung gehen. Die Entziehung des Silbers vermittelst Schwefelsäure erfolgt nur dann vollständig, wenn das Silber bedeutend vorherrscht; sonst bleibt ein Theil des Silbers im Golde zurück. Um daher aus silberarmen Legirungen reines Gold abzuscheiden, schmilzt man sie vorher mit etwa $^3/_4$ ihres Gewichtes Silber zusammen. Von Kupfer und Blei lässt sich das Gold mittelst Kuppelation scheiden (S. 402).

Reines Gold ist ziemlich weich (fast wie Blei) und besitzt das spez. Gewicht 19,32. Es ist das dehnbarste Metall, lässt sich in äusserst feinen Draht ausziehen und in dünne Blättchen schlagen, die grün durchscheinen. Es schmilzt etwas über 1060° zu einer grünlichen Flüssigkeit. Durch Sauerstoff wird es bei keiner Temperatur verändert. Auch durch Säuren wird es nicht angegriffen; nur durch eine Mischung von Salpetersäure und Salzsäure (Königswasser), wird es gelöst, weil sich darin Chlor entwickelt und dadurch Gold in lösliches Goldchlorid $AuCl_3$ verwandelt wird. Aus der Lösung wird Gold durch die meisten Metalle und durch viele Reduktionsmittel (wie Eisenvitriol, Oxalsäure) als dunkelbraunes Pulver oder in Krystallflittern gefällt.

Da reines Gold sehr weich ist und sich leicht abnutzt, so gebraucht man gewöhnlich Legirungen desselben mit Silber oder Kupfer, die eine grössere Härte besitzen. Die Legirungen mit Kupfer zeigen eine röthliche Färbung; diejenigen mit Silber sind blasser als reines Gold. Die Goldmünzen der Kulturstaaten, die englischen ausgenommen, enthalten 90% Gold und 10% Kupfer (Feingoldgehalt 900 : 1000). Man berechnete früher den Goldgehalt nach Karat und Gran; 1 Mark fein Gold (d. i. reines Gold) hatte 24 Karate, der Karat 12 Gran; 14 karätiges Gold enthielt demnach 58,3% reines Gold; die Goldmünzen wären 21,6 karätig. Jetzt wird der Gehalt an Feingold wie beim Silber in Tausendtheilen angegeben (583 : 1000; 900 : 1000).

Gold gehört durch sein Atomgewicht zur Gruppe des Kupfers und Silbers; andererseits bildet es den Uebergang vom Platin zum Quecksilber. Diese zweifache Beziehung prägt sich auch in seinem

Verhalten aus (vergl. S. 391). Ebenso wie die anderen Elemente mit hohem Atomgewichte, die zu derselben Reihe des periodischen Systems gehören: Quecksilber, Thallium, Blei und Wismuth, weicht es vielfach von den niederen Analogen ab (vergl. S. 383).

Mit Kupfer und Silber bildet auch Gold Verbindungen der einwerthigen Form AuX, *Oxydul-* oder *Auro-Verbindungen*, die den Kupro- und Argentoverbindungen ähnlich sind. Ausserdem bildet es noch Verbindungen der Form AuX_3, *Oxyd-* oder *Auri-Verbindungen*, worin es dreiwerthig erscheint. Die Oxydverbindungen zeigen das allgemeine Verhalten der dreiwerthigen Verbindungsform, das sich in der Säure-Aehnlichkeit der Hydroxyde ausspricht (vergl. S. 393): Goldhydroxyd $Au(OH)_3$ bildet Salze fast nur mit Basen. Andrerseits zeigen sie manche Aehnlichkeiten mit den höchsten Verbindungsformen der Metalle mit hohem Atomgewicht: Platin (PtX_4), Quecksilber (HgX_2), Thallium (TlX_3) und Blei (PbX_4) (vgl. S. 427).

Oxydulverbindungen des Goldes.

Goldchlorür AuCl entsteht beim Erhitzen von Goldchlorid $AuCl_3$ auf 180°. Es ist ein weisses, in Wasser unlösliches Pulver, das beim Glühen in Gold und Chlor zerfällt; in kaltem Wasser zersetzt es sich langsam, in heissem schnell in Goldchlorid und Gold.

Goldjodür AuJ scheidet sich als gelbes Pulver aus, wenn man zu der Lösung von Goldchlorid Jodkalium zufügt:



$$AuCl_3 + 3KJ = AuJ + J_2 + 3KCl.$$

Beim Erwärmen zerfällt es in Gold und Jod.

Löst man Goldoxyd oder Goldsulfid in Cyankaliumlösung, so krystallisiren beim Verdunsten grosse farblose Prismen des Doppelcyanids AuCN.KCN. Durch viele Metalle und durch den galvanischen Strom wird aus dieser Verbindung metallisches Gold gefällt; sie dient daher zur Abscheidung des Goldes aus Erzen (s. o.) und zur *galvanischen Vergoldung*, die gegenwärtig fast ganz die Feuervergoldung verdrängt hat (vgl. S. 408).

Goldoxydul Au_2O entsteht bei der Einwirkung von Kalilauge auf Goldchlorür. Es bildet ein dunkelviolettes Pulver, das bei 250° in Gold und Sauerstoff zerfällt. Durch Salzsäure wird es in Goldchlorid $AuCl_3$ und Gold zerlegt.

Von Sauerstoffsalzen des einwerthigen Goldes sind nur einige Doppelsalze bekannt.

Oxydverbindungen des Goldes.

Goldchlorid $AuCl_3$ entsteht bei Einwirkung von Chlorgas auf Gold als gelbbraune zerfliessliche Masse, die sich auch in Alkohol und Aether leicht löst. Beim Verdunsten der Lösung hinterbleiben lange gelbe Krystallnadeln von der Zusammensetzung $AuCl_4H,4H_2O$: die Goldchlorwasserstoffsäure, von der sich schön krystallisirende Salze, z. B. $AuCl_4K$, $2H_2O$, $AuCl_4NH_4$, $2^1/_2H_2O$ ableiten.

Erwärmt man eine Lösung von Goldchlorid mit Magnesiumoxyd, so erhält man einen braunen Niederschlag, dem konzentrirte Salpetersäure alle Magnesia entzieht, unter Rücklassung von **Goldoxyd** Au_2O_3 — braunes Pulver, gegen 250° in Gold und Sauerstoff zerfallend. Behandelt man den durch Magnesia erhaltenen Niederschlag nicht mit konzentrirter, sondern mit verdünnter Salpetersäure, so hinterbleibt **Goldhydroxyd** $Au(OH)_3$ — als ein gelbrothes Pulver. Oxyd und Hydroxyd sind in Wasser und Säuren unlöslich; sie besitzen aber saure Eigenschaften und lösen sich in Alkalien. Goldhydroxyd heisst daher auch Goldsäure. Seine Salze, Aurate genannt, sind nach der Formel $AuO_2\overset{I}{Me}$ zusammengesetzt und leiten sich von der Metasäure $AuO_2H = AuO.OH$ ab.

Kaliumaurat $AuO_2K + 3H_2O$ krystallisirt aus der Lösung von Goldoxyd in Kalilauge in hellgelben Nadeln, die in Wasser leicht löslich sind; die Lösung reagirt alkalisch. Aus dieser Lösung werden durch viele Metallsalze die entsprechenden Aurate gefällt z. B. $AuO_2K + NO_3Ag = AuO_2Ag + NO_3K$. Der durch Magnesia aus der Lösung von Goldchlorid gefällte Niederschlag (siehe oben) besteht aus Magnesiumaurat $(AuO_2)_2Mg$. Salze des Goldoxyds mit Sauerstoffsäuren sind nicht bekannt.

Schwefelgold wird aus kalten Lösungen von Goldchlorid durch Schwefelwasserstoff als schwarzbrauner Niederschlag gefällt, dessen Zusammensetzung je nach den Bedingungen Au_2S_3 oder Au_2S_2 (gemischt mit Schwefel) ist. Es löst sich in Schwefelalkalien unter Bildung von Sulfosalzen, die sich aber nur von Au_2S ableiten (z. B. AuS_2K_3). Aus heissen Lösungen von Goldchlorid wird durch Schwefelwasserstoff Goldsulfür Au_2S abgeschieden, ein stahlgrauer Niederschlag, der sich in reinem Wasser löst und daraus durch Salzsäure wieder gefällt wird. Findet beim Vergolden Verwendung.

Fügt man zu der Lösung von Goldchlorid Zinnchlorürlösung ($SnCl_2$), so entsteht unter bestimmten Bedingungen ein purpurbrauner Niederschlag, Goldpurpur von Cassius genannt, der in der Glas- und Porzellanmalerei angewandt wird. Auch mit Thonerde und Magnesia lassen sich ähnliche Goldpurpure darstellen; nach

neueren Versuchen wird deren rothe Färbung durch sehr fein vertheiltes, kolloïdales Gold bedingt.

Uebergiesst man Goldoxyd mit Ammoniak, so entsteht ein brauner Körper, der trocken beim Erhitzen oder durch Stoss heftig explodirt — *Knallgold*.

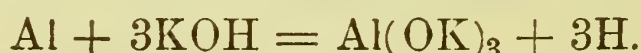
Metalle der Gruppe III.

Zu der Gruppe III des periodischen Systems (s. S. 286) gehören die dreiwerthigen Elemente, die vorzugsweise Verbindungen der Form MeX_3 bilden:

		Sc = 44,1	Y = 89	La = 138	Yb = 173
B = 11	Al = 27,1				
		Ga = 70	In = 114	—	Tl = 203,7.

Sie weisen unter sich ähnliche Beziehungen auf wie die Elemente der Gruppe II (vgl. S. 354). Im Bor, mit dem niedrigsten Atomgewicht, ist die metallisch-basische Natur bedeutend abgeschwächt oder noch nicht zum Vorschein getreten. Seinem sauren Hydroxyde $B(OH)_3$ nach nähert es sich den Metalloïden; es ist daher bei diesen abgehandelt worden (s. S. 279).

Aluminium dagegen ist schon völlig ein Metall; sein Hydrat $Al(OH)_3$ verhält sich vorwiegend wie eine Base; es bildet Salze mit Säuren. Seine Beziehungen zu Bor gleichen denen von Silicium zu Kohlenstoff, oder von Magnesium zu Beryllium. Die Zusammengehörigkeit von Aluminium und Bor zu einer Gruppe äussert sich deutlich in dem gesammten Wesen sowohl der freien Elemente, wie auch ihrer Verbindungen. So werden Aluminium und Bor nicht durch Salpetersäure, wohl aber durch heisse Kali- oder Natronlauge gelöst:



$$Al + 3KOH = Al(OK)_3 + 3H.$$

Die beiden Hydrate unterscheiden sich nur gradweise; wenn Borhydroxyd $B(OH)_3$ eine schwache Säure ist, so verhält sich auch das Aluminiumhydroxyd insofern wie eine solche, als es mit starken Basen (namentlich den Alkalien) Metallsalze zu bilden vermag (vgl. S. 301 und 393); doch sind, dem höheren Atomgewichte des Aluminiums entsprechend, seine basischen Eigenschaften stärker ausgeprägt.

An Aluminium reihen sich als *erste Untergruppe Scandium*, *Yttrium*, *Lanthan* und *Ytterbium*. Als dritte Glieder der grossen Perioden verhalten sie sich in ihren Oxyden ausgesprochen basisch; als Leichtmetalle ähneln sie in ihren Verbindungen

vielfach dem Aluminium, so dass sie mit ihm in eine Gruppe zusammengefasst und wegen der erdigen Beschaffenheit der Oxyde gemeinschaftlich als „Erdmetalle“ bezeichnet werden. In eigenthümlicher Beziehung zum Lanthan stehen Cer, Praseodym und Neodym, die durch ihre Atomgewichte und ihre Eigenschaften einander gleichen. Dieselben sind jedoch, ebenso wie Erbium, Terbium, Thulium, Holmium, Samarium, noch keineswegs so sicher gekennzeichnet, dass sie schon jetzt mit Bestimmtheit in das periodische System eingeordnet werden könnten. Die meisten davon bestehen wahrscheinlich aus Gemischen noch unbekannter Elemente.

Besser gekennzeichnet ist die zweite Untergruppe, die aus den Schwermetallen Gallium, Indium, Thallium besteht. Sie gehören zu den rechten Seiten der grossen Perioden, sind daher weniger basisch und stehen zu einander in ähnlicher Beziehung wie Zink und Cadmium zu Quecksilber.

---

1. Gruppe der Erdmetalle.

Aluminium.

Al = 27,1.

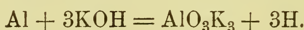
Aluminium ist sowohl nach Menge als nach Verbreitung ein wichtiger Bestandtheil der Erdoberfläche. Sein Oxyd, die Thonerde, findet sich krystallisirt als Rubin, Saphir und Korund, weniger rein als Smirgel. Aluminiumsilikate bilden Thon und Kaolin und sind Bestandtheile vieler Mineralien und Gesteine, so der Feldspathe und Glimmer. Eine Verbindung von Aluminium mit Fluor und Natrium, der Kryolith, $AlFl_3.3NaFl$, bildet in Grönland mächtige Ablagerungen, vgl. S. 345.

Metallisches Aluminium wird jetzt ausschliesslich durch elektrolytische Zerlegung von Thonerde dargestellt, die in geschmolzenem Kryolith aufgelöst wird; der Sauerstoff verbrennt die aus Kohle bestehende Anode zu Kohlenoxyd; Aluminium scheidet sich geschmolzen ab.

Metallisches Aluminium wurde zuerst 1827 von Fr. Wöhler durch Glühen von Aluminiumchlorid mit Kalium in Form eines grauen Pulvers erhalten. Später leitete er Dämpfe von Aluminiumchlorid über erhitztes Natrium oder Kalium und erhielt dadurch Kügelchen von Aluminium. 1854 reduzirte Bunsen mit Hülfe des galvanischen Stromes das Doppelsalz von Aluminiumchlorid und Chlornatrium, wodurch er das Aluminium gleichfalls in Pulverform erhielt. Ganz ähnliche Methoden wie Wöhler und Bunsen gab fast gleichzeitig Claire-Deville an, durch

dessen Bemühungen Aluminium zuerst fabrikmässig dargestellt wurde (1856), und zwar durch Reduktion von Aluminiumnatriumchlorid, zum Theil unter Zuschlag von Kryolith, mittels Natrium: $AlCl_3.NaCl + 3Na = Al + 4NaCl$. 1888 wurde jedoch nach diesem Verfahren nur noch in einer einzigen Fabrik gearbeitet. Einen neuen Aufschwung nahm die Aluminiumfabrikation nach Auffindung des Castner'schen und des Netto'schen Verfahrens zur Darstellung von Natrium (s. dieses). Gleiche Theile von Kryolith und Chlornatrium wurden geschmolzen und in die dünnflüssige Masse Natriumblöcke von 5—7 kg Gewicht eingetaucht, „eingedippt". Aus der Fluornatriumhaltigen, vom abgeschiedenen Aluminium getrennten Schlacke wurde mit Aluminiumsulfat wieder künstlicher Kryolith dargestellt. Die Entwicklung der Elektrolyse brachte jedoch dieses Natriumverfahren zu Fall. In Amerika dient das Naturgas als Wärme- und Kraftquelle; auch hat man die Kraft des Niagarafalles zur Erzeugung von elektrischen Strömen sich dienstbar gemacht. Zu Neuhausen in der Schweiz benutzt man als Betriebskraft einen Theil des Rheinfalles bei Schaffhausen. Eine andere grosse Aluminiumfabrik befindet sich zu Froges (Isère) bei Grénoble. Man elektrolysirt nach einem von Héroult angegebenen Verfahren eine Lösung von Thonerde in geschmolzenem Kryolith und Flussspath; hierbei zerfällt die Thonerde glattauf in Aluminium und Sauerstoff. Vgl. Cl. Winkler, Chem. Zeitg. 1892, 349 und K. Elbs, über den Einfluss der Elektrochemie auf die chemische Industrie, ebenda 1894, 1637; 1897, 995; besonders auch, um einen Ueberblick über das Gebiet der chemischen Elektrotechnik zu erhalten, W. Borchers Elektro-Metallurgie, Braunschweig 1896 und desselben: Elektrische Schmelzöfen, Halle 1897.

Aluminium ist fast silberweiss, von starkem Glanz; es ist sehr dehnbar und lässt sich zu dünnem Draht ausziehen und in dünne Blättchen ausschlagen. Sein spezif. Gew. beträgt 2,583 — es gehört mithin zu den Leichtmetallen (vgl. S. 293 u 372). Es schmilzt bei 660°, vermag aber nicht zu verdampfen. Bei gewöhnlicher Temperatur, wie auch beim Erhitzen, verändert es sich nur wenig an der Luft; erhitzt man aber dünne Blättchen davon im Sauerstoffstrome, so verbrennen sie mit hellem Licht. Reines Aluminium wird durch Wasser sehr schwer angegriffen; leichter das käufliche, oftmals natriumhaltige; sehr leicht das amalgamirte. Durch Salpetersäure wird Aluminium nur oberflächlich oxydirt; Schwefelsäure löst es nur beim Kochen; in Salzsäure aber ist es schon in der Kälte leicht löslich; auch von einer Lösung, die 5% Essigsäure und ebensoviel Chlornatrium enthält, wird es leicht angegriffen. In Kali- und Natronlauge löst es sich unter Entwicklung von Wasserstoff zu Aluminaten:



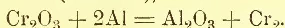
$$Al + 3KOH = AlO_3K_3 + 3H.$$

Wegen seiner Luftbeständigkeit und seines schönen Glanzes wird Aluminium vielfach zu Gefässen und Schmucksachen verwandt.

Es hat sich ergeben, dass Aluminiumgefässe zwar von den meisten Speisen und Getränken angegriffen werden, aber nur in geringem und bei

fortgesetztem Gebrauche rasch abnehmendem Maasse. Der Genuss von Speisen, die in Aluminiumgefässen zubereitet worden sind, scheint auch auf die Dauer einen nachtheiligen Einfluss auf die menschliche Gesundheit nicht zu haben (Plagge).

Legirungen von Kupfer mit 5—12 Prozent Aluminium zeichnen sich durch ihre Härte und Beständigkeit aus, lassen sich gut in Formen giessen und besitzen goldähnliche Farbe und Glanz. Sie dienen unter dem Namen Aluminiumbronze zur Anfertigung verschiedener Gegenstände, wie Taschenuhren, Esslöffel u. dgl., ferner wegen ihrer grossen Festigkeit und Elastizität zu physikalischen Instrumenten (namentlich Waagebalken) und zu Uhrfedern.



Ganz besonders bemerkenswerth ist das ganz ungemein grosse Vereinigungsbestreben von Aluminium zu Sauerstoff. Es hat daher schon seit langem dazu gedient, andere Elemente, besonders Metalle aus ihren Oxyden abzuscheiden (vergl. S. 152). Von daraufhin untersuchten Metalloxyden ist es einzig das Magnesiumoxyd, das durch Aluminium nicht reduzirt wird. Aluminium verwandelt sich hierbei in Thonerde (Korund), z. B.:

$$Cr_2O_3 + 2Al = Al_2O_3 + Cr_2.$$

Die Reduktion der Metalloxyde durch Erhitzen mit Aluminiumpulver verläuft unter sehr grosser Wärmeentwicklung oft mit explosionsartiger Heftigkeit. Erst neuerdings hat H. Goldschmidt die Art gefunden, diese Umsetzungen in geregelte Bahnen zu leiten und die ungeheure Reaktionswärme nutzbar zu machen, indem er das Gemisch von Metalloxyd mit Aluminiumpulver im Innern mittelst einer „Zündkirsche" an nur einer Stelle entzündete, von wo die Umsetzung nach und nach um sich greift. Die Zündkirsche besteht aus einem Magnesiumbande, das an einem Ende eine Mischung von Aluminium mit Baryumsuperoxyd oder einem sauerstoffreichen Körper trägt. Das Aluminium wird hierbei in eine Schlacke von geschmolzenem Korund verwandelt, der beim Abkühlen zum Theil und zwar in den Formen des natürlichen krystallisirt.

Anstatt der Oxyde lassen sich auch Sulfide verwenden, was oft sogar vortheilhafter ist, da Aluminiumsulfid leicht schmilzt und sich vom Metalle gut trennt: $3CuS + 2Al = Al_2S_3 + 3Cu$.

Vergl. hierzu: H. Goldschmidt, Ann. Chem. (1898) **301**, 19.

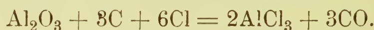
Die Bildungswärme des Aluminiumoxydhydrates beträgt 388,8 Kal., übersteigt also die Bildungswärme anderer Oxyde beträchtlich ($Cu,O = 37$; $Fe_2,O_3, 3H_2O = 191$). Die einem Atom Sauerstoff entsprechende Wärme ist demnach 129,6 Kal,; da nun die Bildungswärme des Wassers weit geringer ist ($H_2O = 69,0$), so müsste Wasser durch Aluminium unter Wasserstoffentwicklung zersetzbar sein (vgl. S. 321). Wenn dies unter gewöhnlichen Bedingungen nicht geschieht, so ist die Ursache davon in der Unlöslichkeit des Thonerdehydrates zu suchen. In der That findet Einwirkung statt, wenn man dem Wasser Aluminiumchlorid oder ein anderes Salz, in dessen Lösung Thonerde löslich ist, zufügt (vergl. S. 414). Der hohen

Bildungswärme der Thonerde entspricht auch, dass sie durch Kohle nicht reduzirt werden kann.

Aluminium verbindet sich mit Sauerstoff nur in einem Verhältnisse: zu Aluminiumoxyd Al_2O_3, wovon sich Oxydsalze der Form AlX_3 ableiten (s. S. 417). Durch Wasser werden dieselben zum Theil hydrolytisch gespalten (s. S. 319), weshalb ihre wässrigen Lösungen sauer reagiren; sie schmecken süsslich herb.

Die Dreiwerthigkeit von Aluminium ergiebt sich aus organischen Verbindungen wie $Al(CH_3)_3$, $Al(C_2H_5)_3$; solche Verbindungen mit Kohlenwasserstoffresten sind neben denen mit Wasserstoff am geeignetsten, die Werthigkeit eines Elementes abzuleiten (vergl. S. 287). Bei genügend hoher Temperatur besitzen auch die Dämpfe von Aluminiumchlorid die Dichte, die der Formel $AlCl_3$ entspricht; bei niederen Temperaturen zeigt auch dieses Chlorid wie andere (z. B. Zinndichlorid, Galliumchlorid, vergl. auch S. 404) die Neigung, grössere Moleküle zu bilden, sich zu polymerisiren.

Aluminiumchlorid $AlCl_3$ bildet sich bei der Einwirkung von Chlor auf erwärmtes Aluminium; ferner durch Erhitzen von Aluminiumoxyd und Kohle in einem Chlorstrom:



$$Al_2O_3 + 3C + 6Cl = 2AlCl_3 + 3CO.$$

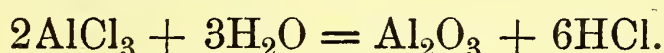
Chlor und Kohle wirken einzeln nicht auf das Oxyd ein, was an das Verhalten von Boroxyd und Siliciumoxyd erinnert (vgl. S. 183 u. 280). Zur Darstellung eines von Eisen und Oxychlorid freien Aluminiumchlorids erhitzt man am besten metallisches Aluminium in trockenem Chlorwasserstoff [Seubert u. Pollard, Berl. Ber. (1891) **24**, 2575].

Aluminiumchlorid wird durch Sublimation in weissen, hexagonalen Blättchen erhalten. Es sublimirt ziemlich leicht, schmilzt aber nur unter erhöhtem Druck (in einem geschlossenen Rohr) und zwar bei 193—194°. Bei 175—179° zeigt die geschmolzene, sich wieder abkühlende Masse die Erscheinung des Siedens und Sublimirens (vergl. S. 263). Der Siedepunkt bei gew. Druck liegt bei ungefähr 183°.

Die Dampfdichte von Aluminiumchlorid, Aluminiumbromid und Aluminiumjodid ist 1857 von Deville und Troost bei 444° und die des Chlorids später auch von Friedel und Crafts zwischen 218° und 440° den Formeln Al_2Cl_6, Al_2Br_6, Al_2J_6 entsprechend gefunden worden, woraus allgemein auf die Vierwerthigkeit des Aluminiums in allen seinen Verbindungen geschlossen wurde [vergl. Jahresber. f. Chem. 1888, I, 131]. Bestimmungen von Nilson und Peterson [Zeitschr. f. phys. Chem. **1** (1887) 459] haben jedoch ergeben, dass die Dampfdichte des Chlorids nur bis 440° der Formel

Al_2Cl_6, über 760⁰ dagegen der einfacheren $AlCl_3$ entspricht (vergl. S. 405 und 416).

Aluminiumchlorid zieht an der Luft sehr rasch Feuchtigkeit an und zerfliesst. Aus der konzentrirten salzsauren Lösung krystallisirt es mit 6 Molekülen Wasser. Verdampft man die wässerige Lösung, so zersetzt sich das Chlorid in Aluminiumoxyd bez. -hydroxyd und Chlorwasserstoff:



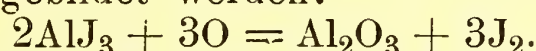
$$2AlCl_3 + 3H_2O = Al_2O_3 + 6HCl.$$

Aluminiumchlorid verbindet sich leicht mit vielen Metallchloriden zu Doppelsalzen, wie $AlCl_3.NaCl$ und $AlCl_3.KCl$, deren Lösungen unzersetzt zur Trockne verdampft werden können. Ferner vereinigt sich Aluminiumchlorid auch mit vielen Halogenverbindungen der Metalloïde, z. B. $AlCl_3.PCl_5$, $AlCl_3.POCl_3$, $AlCl_3.SCl_4$.

Aluminiumbromid $AlBr_3$, ähnlich wie das Chlorid erhalten, bildet glänzende Blättchen, die bei 90^0 schmelzen und bei 265 bis 270^0 sieden.

Aluminiumjodid AlJ_3 entsteht beim Erwärmen von Aluminiumfeile mit Jod als eine weisse, krystallinische Masse, die bei 185^0 schmilzt und bei 360^0 siedet. Um es darzustellen übergiesst man Aluminiumblech mit Schwefelkohlenstoff, fügt allmählich die berechnete Menge Jod hinzu, lässt einige Zeit stehen und destillirt dann den Schwefelkohlenstoff ab.

Sehr bemerkenswerth ist, dass der mit Luft oder Sauerstoff gemengte Dampf von Aluminiumjodid durch eine Flamme oder einen elektrischen Funken zum lebhaften Verpuffen gebracht wird — wobei Aluminiumoxyd und Jod gebildet werden:



$$2AlJ_3 + 3O = Al_2O_3 + 3J_2.$$

Dies Verhalten entspricht dem grossen Unterschiede der Bildungswärmen des Aluminiumoxydes (gegen 380 Kal.) und des Jodides (140,6 Kal.). Weniger lebhaft werden Chlorid und Bromid durch Sauerstoff zerlegt.

Aluminiumfluorid $AlFl_3$, durch Ueberleiten von Fluorwasserstoff über erhitztes Aluminiumoxyd- oder -hydroxyd erhalten, sublimirt in der Rothglühhitze in farblosen Rhomboëdern. Es ist in Wasser unlöslich, wird durch Säuren nicht verändert und ist überhaupt sehr beständig. Mit den Fluoriden der Alkalimetalle bildet es unlösliche Doppelfluoride. Die Verbindung $AlFl_3.3NaFl$ kommt in Grönland in beträchtlichen Ablagerungen als Kryolith vor und wird zu Soda und Thonerdefabrikation verwendet (S. 345).

Aluminiumoxyd Al_2O_3, Thonerde, findet sich in der Natur in hexagonalen Prismen krystallisirt und durch Beimengungen gefärbt als Rubin, Saphir und Korund. Thonerde und Eisenoxyd enthaltender Korund ist der Smirgel, der zum Poliren von Glas dient. Das spezifische Gewicht dieser Mineralien beträgt 3,9; ihre Härte ist nur wenig geringer als die von Diamant. Künstlich erhält man Korund bei der Reduktion von Metalloxyden mit Aluminium nach Goldschmidt's Verfahren; bei Darstellung von Chrom entstehen in der Schlacke kleine Rubinkrystalle (s. o.). Das krystallisirte oder stark geglühte Aluminiumoxyd ist in Säuren

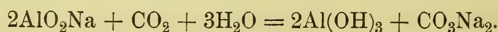
fast unlöslich; um es aufzuschliessen, schmilzt man es mit Aetzalkalien oder primärem Kaliumsulfat (SO_4KH).

Aluminiumhydroxyde, Thonerdehydrate. Das normale Hydroxyd $Al(OH)_3$ findet sich in der Natur als Hydrargillit. Das Hydroxyd $Al_2O_2(OH)_2$ bildet den Diaspor. Der in grossen Ablagerungen namentlich in Frankreich, in Kärnthen und im Kaukasus vorkommende Bauxit besteht aus einem Gemenge des Hydroxydes $Al_2O(OH)_4$ mit Eisenoxyd. Künstlich erhält man das normale Hydroxyd als eine weisse voluminöse Gallerte, wenn man ein lösliches Aluminiumsalz mit Ammoniak oder mit Alkalikarbonaten fällt (im letzten Falle entweicht Kohlendioxyd, s. S. 420). Frisch gefällt löst sich der Niederschlag leicht in Säuren und in Kali- oder Natronlauge; durch langes Verweilen unter Wasser oder durch Trocknen wird er in Säuren schwer löslich, ohne dass sich seine Zusammensetzung geändert hätte. Vorsichtig erwärmt, geht das normale Hydroxyd zuerst in das Hydrat AlO.OH über.

Frisch gefälltes Hydroxyd löst sich leicht in einer Lösung von Aluminiumchlorid oder essigsaurem Aluminium. Unterwirft man diese Lösung der Dialyse (S. 274), so diffundirt das Aluminiumsalz als Krystalloïd; im Dialysator hinterbleibt eine wässerige Lösung vom Hydroxyde. Die Lösung reagirt schwach alkalisch und gerinnt durch geringe Mengen von Säuren, Alkalien und vieler Salze — das lösliche Hydroxyd verwandelt sich in das unlösliche, gallertartige.

Das gallertartige Aluminiumhydroxyd vermag viele Farbstoffe aus ihren Lösungen zu fällen, indem es sich damit zu unlöslichen, gefärbten Lacken verbindet. Hierauf beruht seine Anwendung als Beizmittel in der Färberei. Gewöhnlich gebraucht man zum Beizen der Gewebe wässriges essigsaures Aluminium. Die damit getränkten Gewebe werden durch Wasserdampf erhitzt, wobei das essigsaure Salz zersetzt wird; Essigsäure entweicht, während Aluminiumhydroxyd sich in der Faser des Zeuges absetzt. Taucht man das derart „gebeizte“ Zeug in die Lösung des Farbstoffes, so wird er durch das Aluminiumhydroxyd auf der Faser fixirt. Anstatt des essigsauren Salzes wird gegenwärtig auch das sich ähnlich verhaltende Natriumaluminat angewandt (s. auch S. 166).

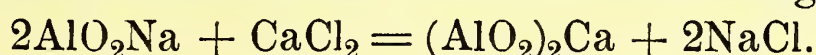
Aluminiumhydroxyd verhält sich wie eine schwache Säure; es vermag mit starken Basen salzartige Verbindungen zu geben. Verdampft man seine Lösung in Kali- oder Natronlauge vorsichtig, oder fügt man ihr Alkohol hinzu, so erhält man weisse, amorphe Verbindungen von der Zusammensetzung AlO_2K, AlO_2Na und $Al(ONa)_3$; die Kaliumverbindung kann auch krystallisirt erhalten werden. Diese Aluminate sind wenig beständig und werden schon durch Kohlensäure unter Abscheidung von Aluminiumhydroxyd zersetzt:



$$2AlO_2Na + CO_2 + 3H_2O = 2Al(OH)_3 + CO_3Na_2.$$

Das so erhaltene Thonerdehydrat unterscheidet sich von dem aus sauren Thonerdelösungen durch Alkalien gefällten dadurch, dass es nicht gallertartig ist und sich in Säuren, namentlich Essigsäure weit schwieriger löst; es bildet die gewöhnliche Thonerde des Handels.

Aus den wässrigen Lösungen der Alkalialuminate werden durch Chlorkalium, Chlorstrontium und Chlorbaryum die entsprechenden Erdalkali-aluminate als weisse Niederschläge gefällt:



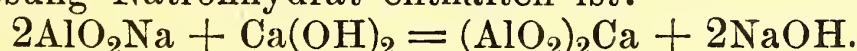
$$2AlO_2Na + CaCl_2 = (AlO_2)_2Ca + 2NaCl.$$

Aehnliche Aluminate finden sich in der Natur als krystallisirte Mineralien. So bestehen die Spinelle hauptsächlich aus Magnesiumaluminat $\begin{matrix}AlO.O\\AlO.O\end{matrix}\!>\!Mg$; der Chrysoberyll ist Berylliumaluminat $\begin{matrix}AlO.O\\AlO.O\end{matrix}\!>\!Be$; der Gahnit: Zinkaluminat $\begin{matrix}AlO.O\\AlO.O\end{matrix}\!>\!Zn$. Fast alle diese, als Spinelle bezeichneten Mineralien krystallisiren, gleich den entsprechenden Chromoxydverbindungen (s. diese), in Oktaëdern; nur der Chrysoberyll krystallisirt rhombisch, der Hausmannit $Mn_3O_4 = \begin{matrix}MnO.O\\MnO.O\end{matrix}\!>\!Mn$ quadratisch.

Technisch wird Thonerde aus Kryolith (s. S. 345) oder aus Bauxit (s. S. 418) und ähnlichen Thonerde-haltigen Mineralien gewonnen. Gepulverter Bauxit wird mit trockenem Natriumkarbonat in Flammenöfen erhitzt und das dadurch entstandene Natriumaluminat mit Wasser ausgelaugt. Aus der klaren Lösung wird durch Kohlensäure Thonerdehydrat gefällt, während Natriumkarbonat gelöst bleibt und wiedergewonnen wird. Das getrocknete Thonerdehydrat kommt als weisses Pulver in den Handel.

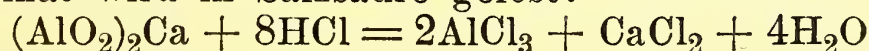
Nach einem von K. J. Baeyer angegebenen Verfahren wird der fein gemahlene Bauxit mit Aetznatron behandelt und die Lösung des Aluminats mit etwas frisch gefällter, krystallisirter Thonerde (wie sie durch Einleiten von Kohlensäure in kalte Aluminatlösung erhalten wird) durchrührt. Nach einigen Stunden scheidet sich die gesammte Thonerde ab; die alkalische Lösung geht in den Betrieb zurück. Das Verfahren beruht auf der Zersetzung der Aluminate durch Wasser; die eingerührte Thonerde wirkt ähnlich wie ein Glaubersalzkrystall auf übersättigte Lösungen (s. S. 340).

Die aus sauren Lösungen durch Alkalien gefällte gallertartige, leicht lösliche (kolloïdale) Thonerde (s. oben) wird fabrikmässig nach einem Verfahren von Löwig in der Weise dargestellt, dass man die Lösung von Natriumaluminat mit Kalkmilch zersetzt; es fällt Calciumaluminat aus, während in Lösung Natronhydrat enthalten ist:



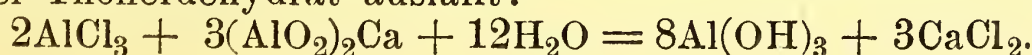
$$2AlO_2Na + Ca(OH)_2 = (AlO_2)_2Ca + 2NaOH.$$

Das Calciumaluminat wird in Salzsäure gelöst:



$$(AlO_2)_2Ca + 8HCl = 2AlCl_3 + CaCl_2 + 4H_2O$$

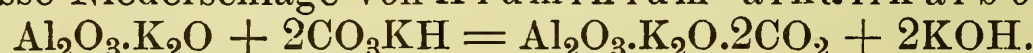
und zu der Lösung die entsprechende Menge Calciumaluminat zugefügt, wobei Thonerdehydrat ausfällt:



$$2AlCl_3 + 3(AlO_2)_2Ca + 12H_2O = 8Al(OH)_3 + 3CaCl_2.$$

Neben Thonerde wird nach diesem Verfahren bei der ersten Reaktion Natronhydrat wieder gewonnen.

Leitet man in eine Lösung der Alkalikarbonate Kohlensäure ein und fügt zu gleicher Zeit die Lösung eines Alkalialuminates hinzu, so werden weisse Niederschläge von Aluminium-alkalikarbonat gefällt:



$$Al_2O_3.K_2O + 2CO_3KH = Al_2O_3.K_2O.2CO_2 + 2KOH.$$

Das entstandene Aetzalkali wird durch die Kohlensäure wieder in Bikarbonat übergeführt. Die Niederschläge bilden in trockenem Zustande weisse, kreideähnliche Massen und enthalten bei 90° noch 5 Mol. Wasser: $Al_2O_3.K_2O.2CO_2 + 5H_2O$. Ihr Bau kann vielleicht durch die Formel



$$K\text{–}O\text{–}CO\text{–}O\text{–}Al{=}O$$

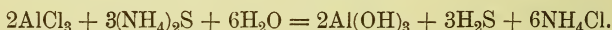
ausgedrückt werden. Sie lösen sich sehr leicht in verdünnten Säuren unter Entwicklung von Kohlensäure und eignen sich zur Darstellung reiner Thonerdebeizen und antiseptischer Lösungen (Löwig).

Aluminiumhydroxyd vermag sowohl als schwache Base, wie als schwache Säure zu wirken. Als schwache Base giebt es mit schwachen Säuren, wie Kohlensäure, schwefliger Säure, Schwefelwasserstoff, keine Salze. Fügt man zu der Lösung eines Aluminiumsalzes Natriumkarbonat, so wird Aluminiumhydroxyd gefällt, während Kohlendioxyd frei wird:



$$2AlCl_3 + 3CO_3Na_2 + 3H_2O = 2Al(OH)_3 + 3CO_2 + 6NaCl.$$

Aehnlich wirken die Sulfide der Alkalien:



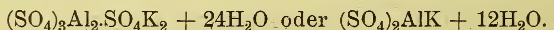
$$2AlCl_3 + 3(NH_4)_2S + 6H_2O = 2Al(OH)_3 + 3H_2S + 6NH_4Cl.$$

Als schwache Säure zeigt Aluminiumhydroxyd sich dadurch, dass seine Alkalisalze schon durch Kohlensäure zersetzt werden.

Aluminiumsulfat $(SO_4)_3Al_2$, schwefelsaures Aluminium, krystallisirt aus der wässerigen Lösung mit 18 Mol. H_2O in dünnen perlmutterglänzenden Blättchen, die in Wasser leicht löslich sind; beim Erhitzen schmelzen sie und verlieren alles Wasser. Aluminiumsulfat wird durch Auflösen von Aluminiumhydroxyd in Schwefelsäure, oder durch Zersetzen von reinem Aluminiumsilikat (Thon) mit Schwefelsäure gewonnen; man filtrirt die ausgeschiedene Kieselsäure ab und verdampft die Lösung des Sulfates. Fügt man zu der Lösung des Sulfates eine zur vollständigen Fällung ungenügende Menge Ammoniak, so scheiden sich basische Sulfate aus. Aehnliche basische Salze finden sich auch in der Natur; so besitzt der zur Bereitung von Alaun dienende Aluminit die Zusammensetzung

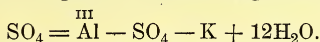
$$Al_2\left\{\begin{matrix}(OH)_4\\SO_4\end{matrix}\right. + 7H_2O \text{ oder } (AlO.O)_2SO_2 + 9H_2O.$$

Aluminiumsulfat vermag mit den Sulfaten der Alkalimetalle ich zu Doppelsalzen zu vereinigen, die Alaune genannt werden; z. B. Kaliumalaun:



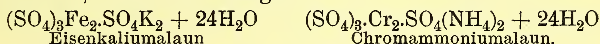
$$(SO_4)_3Al_2.SO_4K_2 + 24H_2O \text{ oder } (SO_4)_2AlK + 12H_2O.$$

Ihr Bau kann durch folgende Formel ausgedrückt werden:



$$SO_4 = \overset{III}{Al} - SO_4 - K + 12H_2O.$$

In dieser Verbindung kann Kalium durch Natrium, Ammonium, Rubidium, Caesium, wie auch durch Thallium, Hydroxylamin und gewisse organische Basen vertreten werden. Aehnliche Doppelsulfate bilden auch die Sesquioxyde von Eisen und Chrom, ferner von Vanadin, Titan und Mangan.



$(SO_4)_3Fe_2.SO_4K_2 + 24H_2O$ Eisenkaliumalaun $\qquad$ $(SO_4)_3.Cr_2.SO_4(NH_4)_2 + 24H_2O$ Chromammoniumalaun.

Alle diese Alaune krystallisiren in Oktaëdern oder Würfeln und können miteinander isomorphe Gemenge bilden. In verdünnten wässrigen Lösungen sind sie in ihre Bestandtheile gespalten.

Der wichtigste Alaun ist der **Aluminium-Kalium-Alaun** (*Alumen*) $(SO_4)_2AlK + 12H_2O$, der gewöhnlich unter der Bezeichnung „Alaun" gemeint wird. Er krystallisirt aus Wasser in grossen durchsichtigen Oktaëdern, die sich in 8 Theilen Wasser von mittlerer Temperatur oder in $^1/_3$ Theil kochenden Wassers lösen. Die Lösung reagirt sauer und schmeckt süsslich, zusammenziehend. Ueber Schwefelsäure verliert Alaun drei Viertel seines Krystallwassers. Beim Erhitzen schmilzt er im Krystallwasser, verliert dann alles Wasser und bildet eine weisse voluminöse Masse — gebrannter Alaun. Fügt man zu einer heissen Lösung von Alaun wenig Natrium- oder Kaliumkarbonat, so löst sich der anfangs gefällte Niederschlag von Aluminiumhydroxyd beim Umrühren wieder auf und beim Erkalten krystallisirt dann Alaun in Würfeln — kubischer Alaun. Fügt man zu der Lösung mehr Natriumkarbonat hinzu, so wird das basische Salz $(SO_4)_2AlK.Al(OH)_3$ gefällt. Eine ähnliche Zusammensetzung besitzt der Alaunstein oder Alunit $(SO_4)_2(AlO)_3K + 3H_2O$, der in beträchtlichen Ablagerungen in der Nähe von Rom (bei Tolfa) und in Ungarn vorkommt.

Die Gewinnung von Alaun im Grossen geschieht nach verschiedenen Verfahren. 1) Aus Alaunstein gewinnt man ihn durch Erhitzen desselben und Ausziehen mit heissem Wasser, wobei Alaun in Lösung geht, während Aluminiumhydroxyd ungelöst bleibt; aus der so erhaltenen Lösung krystallisirt der Alaun in Kombinationen von Oktaëder mit Würfel — römischer Alaun. 2) Als gewöhnliches Material zur Darstellung des Alauns diente früher der Alaunschiefer — ein schiefriger Thon, der Eisenkies FeS_2 und Braunkohle enthält. Er wurde geröstet und mit Wasser befeuchtet längere Zeit der Einwirkung der Luft überlassen. Hierbei wandelte sich Eisenkies in Eisensulfate und freie Schwefelsäure um, die auf den Thon einwirkend Aluminiumsulfat bildete. Man laugte dann die Masse mit Wasser aus, fügte Kaliumsulfat hinzu und liess krystallisiren. 3) Gegenwärtig wird häufig Thon direkt mit Schwefelsäure zersetzt und zu der erhaltenen Aluminiumsulfat-Lösung Kalium- oder Ammonium-

sulfat hinzugefügt. 4) Als vortheilhafte Materialien zur Thonerde- und Alaungewinnung dienen auch Bauxit und Kryolith. Die Verarbeitung des Kryoliths zu Thonerde und Soda ist schon S. 345, die des Bauxits S. 418 beschrieben worden.

Ammoniumalaun $(SO_4)_2Al(NH_4) + 12H_2O$ bildet wie Kaliumalaun leicht grosse Krystalle und wird gegenwärtig seiner grösseren Billigkeit wegen fast ausschliesslich in der Technik angewandt. Natriumalaun ist viel leichter löslich und krystallisirt nur schwierig. Da der in der Färberei verwendete Alaun eisenfrei sein muss, so erklärt sich hieraus die Nichtanwendbarkeit des schwer krystallisirenden Natriumalauns; übrigens wird gegenwärtig Alaun immer mehr durch Aluminiumsulfat und Natriumaluminat verdrängt, die leichter vollständig eisenfrei erhalten werden können.

Aluminiumphosphat $PO_4Al + 4H_2O$ wird aus den Lösungen der Aluminiumsalze durch Natriumphosphat als weisser gelatinöser Niederschlag gefällt; er ist in Säuren, mit Ausnahme von Essigsäure, leicht löslich. Türkis ist ein basisches, durch Kupfer blau gefärbtes Aluminiumphosphat.

Aluminiumsilikate. Unter den in der Natur weit verbreiteten Aluminiumsilikaten seien erwähnt: der Leucit $(SiO_3)_2AlK$, der Albit oder Natronfeldspath Si_3O_8AlNa, der gewöhnliche Feldspath (Orthoklas) Si_3O_8AlK und die verschiedenen Glimmerarten. Feldspath und Glimmer sind, zugleich mit Quarz, Bestandtheile des Granits. Unter dem Einfluss von Wasser und Kohlensäure der Luft verwittern diese Gesteine und Minerale; dabei werden die Silikate der Alkalimetalle gelöst und vom Wasser weggewaschen, während das unlösliche Aluminiumsilikat als Thon zurückbleibt. Reiner Thon ist weiss und wird Kaolin oder Porzellanthon genannt; seine Zusammensetzung entspricht gewöhnlich der Formel $3SiO_2.2Al_2O_3.2H_2O$ oder $2SiO_2.Al_2O_3.2H_2O$. Mengt man Thon mit Wasser, so erhält man eine zähe knetbare Masse. Durch Trocknen und Brennen wird die Masse fest und hart und ist um so feuerbeständiger, je reiner der Thon war. Hierauf beruht die Anwendung des Thons zur Anfertigung von Thonwaaren, vom rohen Ziegelstein an bis zum Porzellan.

Zur Darstellung von Porzellan verwendet man ein sehr feines Gemenge von Kaolin, Feldspath und Quarz. Beim starken Glühen schmilzt der Feldspath, wodurch eine zusammengesinterte, durchscheinende Masse entsteht — das Porzellan. Wird die Masse weniger stark geglüht, so bleibt sie porös und bildet die zu feinerem Thongeschirr dienende Fayence. Um das Fayencegeschirr für Wasser undurchdringlich zu machen, wird es mit einer Glasur überzogen. Diese besteht aus leicht schmelzbaren Silikaten. Grobe Thongefässe werden aus unreinem Thon verfertigt; man glasirt sie gewöhnlich in der Weise, dass man beim Brennen Kochsalz in

den Ofen wirft. Das Salz verdampft und bildet auf der Oberfläche der Gefässe mit dem Thon unter Freiwerden von Salzsäure ein leicht schmelzbares Silikat.

Ultramarin. Das in der Natur als Lasurstein (*lapis lazuli*) vorkommende seltene Mineral, das früher unter dem Namen Ultramarin als sehr werthvolle blaue Farbe benutzt wurde, kann als eine Verbindung von Aluminiumnatriumsilikat mit Polysulfiden des Natriums aufgefasst werden. Gegenwärtig wird Ultramarin in grossen Mengen künstlich dargestellt, indem man ein Gemenge von Thon, trockener Soda (oder Natriumsulfat), Schwefel und Holzkohle bei Luftabschluss erhitzt. Es bildet sich hierbei zuerst eine grüne Masse — das grüne Ultramarin. Diese wird sodann mit Wasser gewaschen, getrocknet, mit Schwefelpulver gemengt und gelinde bei Luftzutritt erhitzt, bis die gewünschte blaue Färbung eingetreten ist — das blaue Ultramarin. Der chemische Bau dieses blauen Farbstoffs ist noch nicht aufgeklärt. Uebergiesst man Ultramarin mit Salzsäure, so verschwindet die Färbung unter Freiwerden von Schwefel und Schwefelwasserstoff, was auf das Vorhandensein eines Polysulfides hinweist. Gegenwärtig werden auch violette und rothe Ultramarine bereitet, indem man über gew. Ultramarin bei 100—150^0 trockenes Chlorwasserstoffgas und Luft leitet.

Seltene Erdmetalle.

In einigen seltenen Mineralien, wie Cerit, Gadolinit, Euxenit, Orthit, Samarskit, Thorit, Monazit, die hauptsächlich in Schweden, Norwegen, Grönland und einigen Staaten Amerikas vorkommen, findet sich eine Reihe von Metallen, die in ihrem Gesammtverhalten dem Aluminium sehr nahe stehen (vgl. S. 412). Es sind dies: Scandium, Yttrium, Lanthan, Cer, Neodym, Praseodym, Samarium, Ytterbium, ferner die noch wenig gekennzeichneten Elemente Erbium, Terbium, Gadolinium, Decipium, Thulium, Holmium, Dysprosium. Alle diese Elemente bilden in Wasser und Säuren schwer lösliche oxalsaure Salze und werden daher durch Oxalsäure aus ihren Salzlösungen gefällt. Ihre entwässerten Sulfate sind in kaltem Wasser rasch und leicht, in warmem Wasser langsam und schwer löslich und geben mit den Alkalisulfaten Doppelsalze, wovon die des Kaliums nach der Formel $Me_2(SO_4)_3.3K_2SO_4$ zusammengesetzt sind. Diese sind in Wasser verschieden löslich; einige davon zeigen sich in gesättigter Kaliumsulfatlösung als völlig unlöslich. Die ameisensauren Salze sind zum Theil sehr schwer löslich in Wasser, zum Theil ungemein löslich. Die wasserhaltigen Nitrate und Chloride sind leicht löslich in Wasser und Alkohol. Die verschiedene Zersetzbarkeit der Nitrate beim Erhitzen und Schmelzen oder bei theilweiser Fällung mit Ammoniak bietet, neben den schon genannten Verschiedenheiten im chemischen Verhalten, ein erfolgreiches Mittel für ihre Abscheidung und Trennung. Die Salze und Lösungen der einzelnen Erdmetalle sind zum Theil farblos, zum Theil gefärbt; die meisten der gefärbten zeigen die bemerkenswerthe Eigenschaft, gewisse Lichtstrahlen auszulöschen und vor dem Spektralapparat sogenannte Absorptionsspektren zu geben. Die Lage der Absorptionsstreifen im Spektrum, ihre Wellenlänge ist bezeichnend für das betreffende Element und bietet ein sicheres und empfindliches Mittel zur Erkennung. Die Oxyde vieler dieser Metalle besitzen die Fähigkeit, beim Erhitzen in der Bunsen-Flamme beträchtliche

Lichtmengen auszustrahlen. Die glühenden Oxyde einiger der in Salzlösungen Absorptionsspektren erzeugenden Elemente geben dabei merkwürdiger Weise ein diskontinuirliches Spektrum mit hellen Bändern, deren Lage den betreffenden Absorptionsstreifen genau entspricht.

Am besten untersucht sind bis jetzt Scandium, Yttrium, Lanthan, Cer, Samarium, Ytterbium, deren Atomgewichte mit sehr angenäherter Genauigkeit festgestellt sind. Am interessantesten unter ihnen ist das Scandium mit dem Atomgewicht 44,1 welches die früher zwischen den Elementen Calcium und Titan vorhandene Lücke ausfüllt und sich als das aus dem periodischen System von Mendelejeff vorhergesagte *Ekabor* erwiesen hat (vgl. Gallium, S. 428).

Scandium, Sc = 44,1, 1879 von Nilson entdeckt, ist namentlich im Euxenit und Gadolinit neben Ytterbium enthalten, aber noch nicht frei abgeschieden worden. Das Oxyd Sc_2O_3 wird durch Glühen des Hydrates oder Nitrates erhalten; es bildet ein weisses, unschmelzbares Pulver (ähnlich der Magnesia und Beryllerde); sein spezif. Gewicht beträgt 3,86. Das Hydrat $Sc(OH)_3$ wird aus den Salzlösungen durch Alkalien als gelatinöse Masse gefällt und ist im Ueberschuss der Alkalien nicht löslich. Das Nitrat krystallisirt in kleinen Prismen; es wird durch Erhitzen leicht zersetzt. Das Kaliumdoppelsulfat $Sc_2(SO_4)_3.3K_2SO_4$ ist in warmem Wasser löslich, nicht aber in Kaliumsulfatlösung. Das Chlorid des Scandiums giebt ein bezeichnendes Funkenspektrum.

Yttrium, Y = 89, von Mosander 1843 in der Yttererde aus Gadolinit entdeckt, ist durch Elektrolyse des wasserfreien geschmolzenen Chlorids als graues, das Wasser in der Kälte zersetzendes Pulver erhalten worden. Viele seiner Verbindungen sind rein erst von Cleve und Höglund dargestellt worden. Es findet sich hauptsächlich im Gadolinit von Ytterby (gegen 35⁰/₀ Y_2O_3). Sein Oxyd ist weiss, unschmelzbar, eine starke Base, die das Ammoniak aus seinen Salzen auszutreiben vermag. Spez. Gew. = 5,04. Die Yttrium-Salze sind farblos und geben kein Absorptionsspektrum. Das Kaliumdoppelsulfat $Y_2(SO_4)_3.3K_2SO_4$ ist in gesättigter Kaliumsulfatlösung löslich, wodurch es leicht von Scandium, Cer, Lanthan, Didym, Samarium getrennt werden kann. Das Nitrat $Y(NO_3)_3.6H_2O$ bildet grosse zerfliessliche Krystalle. Das Chlorid $YCl_3.6H_2O$ krystallisirt in grossen Prismen und giebt ein glänzendes, linienreiches Funkenspektrum.

Lanthan, La = 138 (von λανθάνειν, verborgensein), wurde von Mosander 1839 im Cerit aufgefunden. Es kann aus dem geschmolzenen wasserfreien Chlorid durch Elektrolyse abgeschieden werden und gleicht in Farbe und Glanz dem Eisen. Es oxydirt sich an der Luft und verbrennt in einer Flamme mit hellem Lichte. Spez. Gew. = 6,16. Das Oxyd La_2O_3 ist blendend weiss, vereinigt sich direkt mit Wasser zu dem Hydrat $La(OH)_3$, das alkalisch reagirt und Kohlensäure aus der Luft anzieht. Es ist eine starke Base, die aus Ammoniumsalzen schon in der Kälte Ammoniak austreibt. Das wasserfreie Sulfat $La_2(SO_4)_3$ löst sich in Wasser von 4^0 sehr leicht; aus gesättigter Lösung wird beim Erwärmen auf 40^0 der grösste Theil als wasserhaltiges Salz abgeschieden. Bekannt sind die Sulfate: $La_2(SO_4)_3.6H_2O$ und $La_2(SO_4)_3.9H_2O$. Das Kaliumdoppelsulfat $La_2(SO_4)_3.3K_2SO_4$ ist schwerlöslich in Wasser und unlöslich in gesättigter Kaliumsulfatlösung. Das Nitrat $La(NO_3)_3.6HO_2$ giebt grosse säulenförmige Krystalle, die beim Erwärmen das Wasser verlieren. Stärker erhitzt schmilzt das Salz und zerstäubt beim Erkalten. Es wird

erst bei hoher Temperatur zersetzt. Das wasserfreie Chlorid $LaCl_3$ bildet eine krystallinische Masse, die an feuchter Luft zerfliesst und Krystalle des wasserhaltigen Chlorids $2LaCl_3.15H_2O$ liefert. Das Chlorid giebt ein sehr helles Funkenspektrum mit zahlreichen Linien. Der Einwirkung von Kathodenstrahlen in hochverdünnten Räumen ausgesetzt, leuchtet das reine Lanthanoxyd mit starkem Lichte (Kathodolumineszenz) und zeigt vor dem Spektralapparat ein glänzendes Bandenspektrum. Die Lanthansalze sind farblos und geben kein Absorptionsspektrum.

Cer, Ce = 140, 1803 gleichzeitig von Klaproth und Berzelius aufgefunden und ebenso wie das Mineral nach dem neu entdeckten Planeten Ceres benannt, findet sich namentlich im Cerit (gegen 60%) und wird ebenfalls durch Elektrolyse des Chlorides gewonnen. Dem Lanthan sehr ähnlich, ist aber bei gewöhnlicher Temperatur luftbeständiger als dieses; dagegen verbrennt es viel leichter, so dass abgesprengte Partikelchen sich von selbst entzünden. Das spezif. Gewicht des geschmolzenen Metalles beträgt 6,72. Ausser den Salzen des Sesquioxydes Ce_2O_3 (Cerosalze) bildet es noch Salze des Dioxydes CeO_2 (Cerisalze). Die Cerosalze, worin Cer dreiwerthig auftritt, sind weiss bez. farblos, während die Cerisalze gelb bis braun gefärbt sind; aus den ersten wird durch unterchlorigsaure Salze rothes Cerihydroxyd $Ce(OH)_4$ gefällt. Mit wässeriger Flusssäure entsteht hieraus ein Certetrafluorid $CeFl_4 + H_2O$. Auch das Chlorid $CeCl_4$ ist in Doppelsalzen bekannt. Es ergiebt sich aus diesen Verbindungen, dass das Cer auch vierwerthig ist und wahrscheinlich zur vierten Gruppe des periodischen Systems gehört (s. S. 286).

Didym, Di = 142, von Mosander im Cerit aufgefunden, wurde bis zum Jahre 1885 als Element betrachtet. Da gelang es Auer von Welsbach dasselbe in zwei neue Elemente zu zerlegen, die er **Neodym** = Nd (144?) und **Praseodym** = Pr (140?) benannte. Das Oxyd des alten Didyms (von *διδυμοι*, Zwilling, als steter Begleiter von Cer und Lanthan) zeigt nach heftigem Glühen eine hellgraue Farbe, das Oxyd von Neodym hat eine bläuliche, das von Praseodym eine grünlich-weisse Farbe. Während die Salze des alten Didyms eine Amethist-ähnliche Farbe besassen, zeigen die Salze von Neodym eine rothviolette, die von Praseodym eine intensiv lauchgrüne Färbung. Die Salze und Lösungen des alten Didyms gaben ein prachtvolles Absorptionsspektrum, die seiner Bestandtheile theilen sich in dasselbe. Das Gleiche gilt auch für die Funkenspektren. Die wichtigsten Verbindungen des Praseodyms wurden neuerdings durch von Schele dargestellt und untersucht; es liefert zwei Oxyde: PrO_2 und Pr_2O_3; die Salze sind nach der Form PrX_3 zusammengesetzt; das Praseodym ist darin ausgesprochen dreiwerthig (Zeitschr. anorg. Chem. (1898) **17**, 310, **18**, 352).

Samarium, Sm = 150, wurde von M. Delafontaine und fast gleichzeitig von Lecoq de Boisbaudran 1878 im Samarskit von Nord Carolina U. S. A. durch Beobachtung unbekannter Absorptionsstreifen entdeckt. Man hat es auch im Cerit, Gadolinit und Orthit gefunden. Marignac stellte 1880 das Oxyd und einige Salze fast rein dar; nach ihm hat P. T. Cleve eine ausführliche Untersuchung vorgenommen. Das Metall ist noch nicht dargestellt. Das Oxyd ist rein weiss vom spez. Gew. 8,38, zeigt in der Bunsenflamme ein bedeutendes Lichtemissionsvermögen und ein diskontinuirliches Spektrum mit hellen Bändern. Die Farbe der Samariumsalze ist hell schwefelgelb. Sie geben, wie auch die Lösungen, ein bezeichnendes Absorptionsspektrum. Das Sulfat $Sm_2(SO_4)_3.8H_2O$ bildet

kleine, in Wasser schwerlösliche Krystalle. Mit Kaliumsulfat giebt es ein Doppelsalz, schwer löslich in Wasser und fast unlöslich in gesättigter Kaliumsulfatlösung. Das Nitrat $Sm(NO_3)_3$ krystallisirt, schmilzt leicht und wird dabei zersetzt. Das Chlorid $SmCl_3.6H_2O$ bildet grosse tafelförmige Krystalle und giebt ein deutliches Funkenspektrum.

Ytterbium, Yb = 173. Ytterbiumoxyd wurde 1878 von Marignac als Hauptbestandtheil der früher für einheitlich gehaltenen Erbinerde von Bahr und Bunsen erkannt. Man gewinnt es bei der wiederholten unvollständigen Zersetzung des Nitratgemenges dieser Erden durch vorsichtiges Erhitzen. Ytterbium- und Scandium-oxyd werden als schwächste Basen zuerst abgeschieden und können durch Kaliumsulfat getrennt werden. Ytterbiumoxyd Yb_2O_3 ist ein weisses unschmelzbares Pulver vom spez. Gew. 9,17. Es ist leicht löslich in Säuren und giebt farblose Salze, welche kein Absorptionsspektrum zeigen. Ytterbiumsulfat $Yb_2(SO_4)_3 + 8H_2O$ bildet grosse luftbeständige Säulen; mit Kaliumsulfat giebt es ein in Wasser und gesättigter Kaliumsulfatlösung leicht lösliches Doppelsalz. Ytterbiumchlorid giebt ein linienreiches Funkenspektrum.

Erbium = Er. Mosander zeigte 1843, dass die für einheitlich gehaltene Yttererde ein Gemenge von drei Erden sei, der Erbin-, Terbin- und Ytter-Erde. Heute bezeichnet man als Erbinerde das rosenrothe Oxyd aus der alten Yttererde, welches von Mosander Terbinerde genannt, von Bahr und Bunsen 1866, sowie von P. T. Cleve und Höglund 1873 in grösserer Menge aus Gadolinit gewonnen und für einheitlich gehalten wurde. Marignac schied aber 1878 das Ytterbium, Nilson 1879 das Scandium daraus ab (s. o.) und fortgesetzte Untersuchungen lehrten, dass es noch in mehrere Stoffe zerlegt werden kann. Die alte Erbinerde giebt ein an Streifen reiches Absorptionsspektrum und die Thatsache, dass durch theilweise Zersetzung ihres Nitrats beim Schmelzen, oder durch fraktionirtes Fällen der Nitratlösung mit verdünntem Ammon, Antheile erhalten werden, in denen die Absorptionsstreifen in verschiedener Anzahl und Stärke auftreten, führte zunächst P. T. Cleve zur Annahme von drei darin vorkommenden Elementen, dem eigentlichen **Erbium** = Er (166), dem **Thulium** = Tm und dem **Holmium** = Ho. Lecoq de Boisbaudran fand dann durch ähnliche Beobachtungen, dass Holmium ausserdem noch **Dysprosium** = Dy (*δυσπρόσιτος*, schwer zugänglich) enthalte. Nach Nilson und Krüss sind Erbium, Thulium, Holmium und Dysprosium noch weiterer Zerlegung fähig.

Terbium = Tr. Terbiumoxyd (Terbinerde) wurde von Mosander in der alten Yttererde entdeckt (s. o.), jedoch damals von ihm Erbiumoxyd (Erbinerde) benannt. Es findet sich in geringer Menge im Gadolinit von Ytterby in Schweden. Die Bezeichnungen: Yttrium, Erbium, Terbium, Ytterbium, sind Umsetzungen der Silben des Wortes Ytterby. Im Samarskit von Nord Karolina U. S. A. ist es in grösserer Menge enthalten. Das Metall ist noch nicht dargestellt. Terbiumoxyd bildet ein dunkel orangerothes Pulver, welches sich in Chlorwasserstoffsäure unter Entwicklung von Chlor auflöst. In Wasserstoff erhitzt entfärbt es sich mit geringem Gewichtsverlust und wird vollkommen weiss. Wahrscheinlich ist das orangefarbige Terbiumoxyd ein Superoxyd. Die Salze der Terbinerde sind farblos und geben kein Absorptionsspektrum. Schwer löslich in Wasser ist das Terbiumformiat. Die Kalium- und Natriumsulfat-Doppelsalze sind schwer löslich in gesättigter Kaliumsulfat- und Natriumsulfat-lösung. Das Chlorid giebt kein Funkenspektrum. Ter-

biumoxyd ist wahrscheinlich identisch mit dem Oxyd des **Philippiums** von M. Delafontaine und dem Oxyd des **Mosandriums** von Lawrence Smith. Lecoq de Boisbaudran glaubt in der Terbinerde noch zwei Erden annehmen zu müssen, die er vorläufig als $Z\alpha$ und $Z\beta$ bezeichnet.

Gadolinium, Gd = 156? Gadoliniumoxyd (Gadolinerde) ist von Marignac im Samarskit von Nord Karolina entdeckt worden und kommt auch in einigen Orthiten vor. Es ist ein fast weisses Pulver, leicht löslich in Säuren. Die Salze und Salzlösungen zeigen kein Absorptionsspektrum, und das Chlorid giebt kein Funkenspektrum. Wird Gadolinerde in einer fast gasleeren Röhre den Kathodenstrahlen eines Induktoriums ausgesetzt, so leuchtet sie mit feuerrothem Lichte (Kathodolumineszenz) und zeigt vor dem Spektralapparat ein Spektrum mit einer hellen orangerothen Linie, deren Wellenlänge $\lambda = \mu\mu$ 6094 beträgt.

Decipium, Dp = 171? Das Oxyd, die Decipinerde (von decipere, täuschen) wurde von Delafontaine im Samarskit von Nord Karolina entdeckt. Es ist farblos und gibt farblose Salze, die kein Absorptionsspektrum zeigen. Das Doppelsalz des Decipiumsulfats mit Kaliumsulfat ist unlöslich in gesättigter Kaliumsulfatlösung. Ein Funkenspektrum des Decipiums ist nicht bekannt.

---

2. Gruppe des Galliums.

In ähnlicher Beziehung wie Kupfer, Silber und Gold zum Natrium, wie Zink, Cadmium und Quecksilber zum Magnesium, stehen zum Aluminium die 3 Schwermetalle Gallium, Indium und Thallium (s. S. 413):

Cu 63,6	Zn 65,4	Ga 70	Ge 72	As 75
Ag 107,93	Cd 112	In 114	Sn 118,5	Sb 120
Au 197,2	Hg 200,3	Tl 204,1	Pb 206,9	Bi 208,5.

Sie bilden die dem Aluminium entsprechenden Glieder der drei grossen Perioden und schliessen sich ihm als zweite Untergruppe an, während die erste mehr basiche Untergruppe durch einige Ceritmetalle gebildet wird (vgl. S. 412). Durch diese Stellung im periodischen System wird das Gesammtverhalten der drei zu besprechenden Elemente in weitem Maasse bestimmt, indem nach allen Richtungen gesetzmässige Beziehungen hervortreten, z. B. bei den spezif. Gewichten, den Schmelzpunkten und anderen physikalischen Eigenschaften der freien Metalle:

	Ga	Jn	Tl
Atomgewicht	70	114	204,1
Spezif. Gewicht	5,9	7,4	11,8
Schmelzpunkt	30°	176°	290°

Zu der Gruppe III des periodischen Systems gehörend, bilden

Gallium, Indium und Thallium Verbindungen der dreiwerthigen Form, die den Aluminiumverbindungen in manchen Beziehungen ähnlich sind.

Gleich den andern Elementen mit hohem Atomgewicht (Gold, Quecksilber, Blei) zeigt Thallium grössere Abweichungen von den Gruppeneigenschaften (vgl. S. 383), was sich namentlich darin äussert, dass es ausser den Verbindungen der Form TlX_3 auch solche der Form TlX zu bilden vermag. Fasst man aber Thallium als Glied der letzten grossen Periode auf (Platin, Gold, Quecksilber, Thallium, Blei, Wismuth), so findet man, dass auch seine Verbindungsformen, wie die der andern Elemente dieser Reihe, einer merkwürdigen Gesetzmässigkeit unterliegen, und zwar sowohl nach der höchsten als nach der niedrigsten Verbindungsstufe:

$PtCl_2$	AuCl	HgCl	TlCl	$PbCl_2$	$BiCl_3$
$PtCl_4$	$AuCl_3$	$HgCl_2$	$TlCl_3$	$PbCl_4$	BiX_5.

---

1. Gallium.

Ga = 70.

Gallium wurde 1875 von Lecoq de Boisbaudran mittelst der Spektralanalyse in einer Zinkblende von Pierrefitte entdeckt und nachher auch in anderen Blenden, von Bensberg a. Rhein und von Asturien aufgefunden; ebenso im Thoneisenstein von Yorkshire und in Roheisen von Middlesborough. Es ist identisch mit Linnemann's Austrium. Schon im Jahre 1869 sagte Mendelejeff das Dasein eines Metalles zwischen Aluminium und Indium mit dem Atomgewichte nahezu 69 voraus, das er Ekaaluminium nannte und dessen Eigenschaften er aus der Stellung im System bestimmte. Das Gallium hat sich in allen seinen Eigenschaften als dieses durch die Theorie im Voraus beschriebene Element erwiesen.

Gallium ist bis jetzt in sehr geringer Menge erhalten und deshalb nur unvollständig untersucht worden. Es zeichnet sich durch ein Spektrum aus, das aus zwei violetten Linien besteht. Durch Elektrolyse der ammoniakalischen Lösung seines Sulfates ausgeschieden, stellt es ein weisses, hartes Metall vom spezif. Gew. 5,9 und dem Schmelzpunkte 30^0 dar. Es oxydirt sich an der Luft nur oberflächlich, wird durch Wasser nicht verändert und ist bis zur Rothgluth nicht flüchtig. Aehnlich wie Aluminium wird es durch Salpetersäure kaum angegriffen, löst sich aber leicht in Salzsäure und ebenso, unter Wasserstoffentwicklung, in Kalilauge und in Ammoniak.

Mit Aluminium vereinigt sich Gallium zu Legirungen, wovon die Gallium-reichen auch bei gewöhnlicher Temperatur flüssig bleiben (vgl. S. 299) und auf Wasser mit ähnlicher Lebhaftigkeit zersetzend einwirken, wie Natrium.

Galliumoxyd Ga_2O_3 entsteht beim Glühen des Nitrates und bildet eine weisse Masse, die im Wasserstoffstrom erhitzt sublimirt. Das **Hydroxyd** $Ga(OH)_3$ wird aus den entsprechenden Salzen durch Alkalien als flockiger Niederschlag gefällt, der leicht in Alkalien, etwas schwerer in Ammoniak löslich ist.

Galliumchlorid $GaCl_3$ entsteht beim Erhitzen von Gallium in Chlorgas oder in Chlorwasserstoff, bildet grosse farblose Krystalle, die bei 75° schmelzen, sublimirt schon gegen 60° und siedet bei 215—220°. Seine Dampfdichte entspricht über 440° der Formel $GaCl_3$, bei 270° aber sehr nahe der Formel Ga_2Cl_6 (vgl. S. 416). Aehnlich wie Aluminiumchlorid raucht und zerfliesst Galliumchlorid an der Luft und zersetzt sich beim Verdunsten seiner wässerigen Lösung.

Galliumnitrat $Ga(NO_3)_3$ und **Galliumsulfat** $Ga_2(SO_4)_3$ sind krystallinisch und leicht zerfliesslich. Das Sulfat bildet mit Ammoniumsulfat das dem Alaun sehr ähnliche Doppelsalz $Ga_2(SO_4)_3.SO_4(NH_4)_2 + 24H_2O$.

Durch Schwefelwasserstoff wird Gallium nur aus essigsaurer Lösung gefällt.

Ausser dem Galliumchlorid giebt es noch ein **Galliumdichlorid** $GaCl_2$, das durch Erhitzen von Galliumtrichlorid mit metallischem Gallium entsteht. Es bildet farblose Krystalle, schmilzt bei 164° zu einer hellen Flüssigkeit und destillirt bei 535°. Seine Dampfdichte entspricht bei 1000° der Formel $GaCl_2$.

---

2. Indium.

$In = 114.$

Wegen einiger Aehnlichkeit mit Zink wurde Indium als zweiwerthiges Metall und seine Verbindungen als nach der Form InX_2 zusammengesetzt betrachtet; es ergab sich hieraus das Atomgewicht des Indiums zu 75,6. Aus der Bestimmung der spezifischen Wärme folgt aber, dass es anderthalbmal so gross ist (vgl. S. 297). Indium ist daher dreiwerthig und seine Verbindungen sind nach der Form InX_3 zusammengesetzt. Nach der so festgestellten Atomgewichtsgrösse gehört Indium zur Gruppe des Aluminiums, dem es auch in mancher Hinsicht ähnelt.

Indium wurde 1863 von Reich und Richter spektralanalytisch entdeckt; sein Spektrum enthält eine sehr helle indigoblaue Linie — daher der Name. Es kommt nur in sehr geringen Mengen, namentlich in einigen Zinkblenden zu Freiberg und am Harze vor.

Indium ist silberweiss, weich und zähe, vom spezif. Gew. 7,42. Es schmilzt bei 176° und destillirt bei Weissgluth. Bei gewöhnlicher Temperatur verändert es sich nicht an der Luft; erhitzt, verbrennt es mit blauer Farbe zu Indiumoxyd. In Salzsäure und Schwefelsäure ist es nur wenig löslich, sehr leicht aber in Salpetersäure.

Indiumchlorid $InCl_3$ wird durch Einwirkung von Chlor auf metallisches Indium oder auf ein glühendes Gemenge von Indiumoxyd und Kohle erhalten. Es sublimirt in weissen, glänzenden Blättchen, die an der Luft zerfliessen. Seine Dampfdichte entspricht bei 600—800° der Formel $InCl_3$; über 840° erleidet es eine allmähliche Zersetzung. In wässeriger Lösung wird es beim Eindampfen nicht zersetzt.

Indiumoxyd In_2O_3, durch Erhitzen des Hydroxydes erhalten, bildet ein gelbes Pulver. **Indiumhydroxyd** $In(OH)_3$ wird aus den Lösungen der Indiumsalze durch Alkalien als gelatinöser Niederschlag gefällt, der in Kali- und Natronlauge löslich ist.

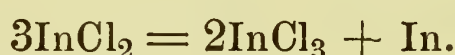
Indiumnitrat $(NO_3)_3In$ krystallisirt mit 3 Mol. H_2O in weissen zerfliesslichen Nadeln. **Indiumsulfat** $(SO_4)_3In_2$ hinterbleibt beim Eindampfen

der Lösung von Indium in Schwefelsäure als gallertartige Masse, die $3H_2O$ enthält. Mit Ammoniumsulfat bildet es einen Alaun.

Indiumsulfid In_2S_3 wird aus den Lösungen der Indiumsalze durch Schwefelwasserstoff als gelber Niederschlag gefällt; mit Schwefelalkalien vereinigt es sich zu Sulfosalzen, z. B. InS.SK (von InO.OH abzuleiten).

Ausser diesen Verbindungen der dreiwerthigen Form bildet das Indium noch Indiumdichlorid und Indiummonochlorid.

Indiumdichlorid $InCl_2$ entsteht durch Erhitzen von metallischem Indium in Chlorwasserstoff und bildet eine weisse Krystallmasse, die stark erhitzt zu einer gelben Flüssigkeit schmilzt und sublimirt. Seine Dampfdichte entspricht bei 1000—1400° der Formel $InCl_2$. Durch Wasser wird Indiumdichlorid sogleich in Indiumtrichlorid und metallisches Indium zerlegt:



$$3InCl_2 = 2InCl_3 + In.$$

Indiummonochlorid InCl entsteht ähnlich dem Galliumdichlorid (S. 429), durch Erhitzen von Indiumdichlorid mit metallischem Indium; es bildet eine strahlige rothgelbe Masse, die geschmolzen rothschwarz ist. Seine Dampfdichte entspricht bei 1100—1400° der Formel InCl. Durch Wasser wird es sogleich in Indiumtrichlorid und metallisches Indium zerlegt:



$$3InCl = InCl_3 + 2In.$$

---

3. Thallium.

Tl = 204,1.

Thallium ist in der Natur ziemlich verbreitet, kommt aber nur in geringer Menge vor. In dem sehr seltenen Mineral Crookesit sind, neben Kupfer, Selen und Silber, gegen 17% Thallium enthalten. Es begleitet häufig das Kalium in Sylvin und Karnallit und in Mineralquellen und ist namentlich in einigen Schwefelkiesen und Zinkblenden enthalten. Beim Rösten dieser Kiese zur Schwefelsäuredarstellung nach dem Kammerprozess setzt es sich im Flugstaub und im Kammerschlamm ab; es wurde darin fast gleichzeitig von Crookes (1861) und Lamy (1862) mittelst der Spektralanalyse entdeckt.

Zur Abscheidung des Thalliums wird der Flugstaub mit Wasser oder Schwefelsäure ausgekocht; aus der Lösung wird durch Salzsäure Thalliumchlorür gefällt. Das Thalliumchlorür wird dann in Thalliumsulfat verwandelt und daraus durch Zink oder elektrolytisch freies Thallium abgeschieden.

Thallium ist ein weisses Metall, weich wie Natrium, vom spezif. Gewicht 11,8. Es schmilzt bei 290° und destillirt bei Weissgluth. An feuchter Luft oxydirt es sich oberflächlich sehr rasch; Wasser zersetzt es bei gewöhnlicher Temperatur nicht. Man bewahrt es daher am besten unter Wasser in einem geschlossenen Gefässe auf. Bei Zutritt von Luft löst es sich allmählich in Wasser zu Thallohydroxyd und Thallokarbonat. An der Luft erhitzt, verbrennt das Thallium mit schön grüner Flamme, deren Spektrum eine sehr leuchtende grüne Linie zeigt (daher der Name Thallium, von *θάλλος*, grüner Zweig). In Schwefelsäure und Salpetersäure ist Thallium leicht löslich; durch Salzsäure wird es wegen der Unlöslichkeit des Thalliumchlorürs nur wenig angegriffen.

Thallium bildet zwei Reihen von Verbindungen: die Oxydul- oder Thallo-TlX und die Oxyd- oder Thalli-Verbindungen TlX_3 (s. S. 428). Die ersten sind den Verbindungen der Alkalimetalle, doch auch denen des Silbers, sehr ähnlich. Dies äussert sich namentlich in der Löslichkeit des Hydroxydes und Karbonates in Wasser; diese Lösungen reagiren alkalisch. Auch sind viele Salze des Thalliumoxydes isomorph mit Kaliumsalzen und bilden ähnlich wie diese Doppelsalze mit den Salzen anderer Metalle (vergl. Alaune, S. 420). Durch die Unlöslichkeit seiner Schwefel- und Halogenverbindungen nähert sich das einwerthige Thallium dem Silber und Blei.

In den nach der Form TlX_3 zusammengesetzten Oxydverbindungen ist das Thallium gleich dem Aluminium dreiwerthig, jedoch ohne ihm ähnlich zu sein.

Die Thalliumverbindungen sind giftig. Sie dienen zur Bereitung des Thalliumglases, das noch stärker lichtbrechend ist als Bleiglas.

---

1. Oxydulverbindungen des Thalliums.

Thalliumoxydul Tl_2O entsteht bei der Oxydation des Thalliums an der Luft und beim Erhitzen des Hydroxydes auf 100°. Es bildet ein schwarzes Pulver, das sich in Wasser zu dem Hydroxyde löst.

Thallohydroxyd TlOH kann auch durch Zersetzen von Thallosulfat mit der äquivalenten Menge Aetzbaryt erhalten werden; es krystallisirt mit 1 Mol. Wasser in gelblichen Prismen und löst sich leicht in Wasser und Alkohol zu stark alkalischen Lösungen.

Thalliumchlorür TlCl entsteht durch Erhitzen von Thallium in Chlorwasserstoffgas. Aus den Lösungen der Oxydulsalze wird es durch Salzsäure als weisser, käsiger Niederschlag gefällt, der in Wasser schwer löslich ist. Aus der heissen Lösung scheidet es sich in kleinen Krystallen ab. Es schmilzt bei 427° und siedet gegen 715°; mit Platinchlorid bildet es, ähnlich dem Chlorkalium, ein in Wasser unlösliches Doppelsalz $PtCl_4$ 2TlCl. Aehnlicher Weise wird das Bromür als weisser, das Jodür als gelber Niederschlag erhalten. Das Jodür löst sich in Jodkaliumlösung nicht.

Thallosulfat SO_4Tl_2 krystallisirt in rhombischen Prismen. Es ist mit Kaliumsulfat isomorph. Bei gewöhnlicher Temperatur löst es sich in 20 Theilen Wasser. Mit den Sulfaten der Metalle der Magnesiumgruppe, des Eisenoxyduls, Kupferoxyds u. s. w. (S. 375) bildet es Doppelsalze, z. B. $SO_4Mg.SO_4Tl_2 + 6H_2O$, die mit den entsprechenden Doppelsalzen des Kalium- und Ammoniumsulfats isomorph sind. Ferner bildet es mit den Sulfaten der Sesquioxyde von Eisen, Aluminium und Chrom Thalliumalaune, z. B. $(SO_4)_2AlTl + 12H_2O$, die dem Kaliumalaun $(SO_4)_2AlK + 12H_2O$ entsprechen.

Thallokarbonat CO_3Tl_2 entsteht aus dem Oxydul durch Absorption von Kohlendioxyd, krystallisirt in Nadeln, die bei gewöhnlicher Temperatur in 20 Th. Wasser löslich sind, und reagirt alkalisch.

Thalliumsulfür Tl_2S wird aus den Lösungen der Oxydulsalze als schwarzer, in Wasser unlöslicher Niederschlag gefällt.

---

2. Oxydverbindungen des Thalliums.

Thalliumchlorid $TlCl_3$, Thallichlorid, entsteht durch Einwirkung von Chlor auf Thallium oder Thalliumchlorür unter Wasser und ist in Wasser leicht löslich. Gegen 100° zersetzt es sich in Thalliumchlorür und Chlor. Aus seinen Lösungen fällen Alkalien **Thallihydroxyd** $TlO.OH$, als ein braunes Pulver, das bei 100° in schwarzes **Thalliumoxyd** Tl_2O_3 übergeht. Dieses zersetzt sich beim weiteren Erhitzen in Thalliumoxydul und Sauerstoff.

Das Oxyd und das Hydroxyd lösen sich in Salpetersäure, Salzsäure und Schwefelsäure zu den entsprechenden Salzen: $(NO_3)_3Tl$, $TlCl_3$, $(SO_4)_3Tl_2$.

Leitet man durch die Lösung von Thallihydroxyd in Kalilauge Chlor, so färbt sie sich lebhaft violett, indem wahrscheinlich das Kaliumsalz einer Thalliumsäure entsteht, deren Zusammensetzung noch unbekannt ist.

Metalle der Gruppe IV.

Die Elemente der Gruppe IV des periodischen Systems (s. S. 286):

	Ti = 48,1	Zr = 90,6	(Ce = 140)	Th = 232
C = 12,00	Si = 28,4			
		Ge = 72	Sn = 118,5	Pb = 206,9

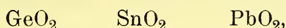
zeigen ähnliche Beziehungen wie die Elemente der Gruppe III (v. S. 412). Sie besitzen indessen die Natur von Metalloïden und bilden vorherrschend Verbindungen der Formen MeX_4 und MeO_2, wovon die letzten sich wie Säuren verhalten (v. S. 302).

Die beiden ersten Elemente mit niedrigen Atomgewichten, Kohlenstoff und Silicium, die zu den zwei kleinen Perioden gehören, sind wahre Metalloïde und bilden nur säureartige Oxyde oder Hydroxyde. Die Elemente der ersten, stärker basischen Untergruppe: Titan, Zirkon, Cer und Thor, die vierten Glieder der grossen Perioden, geben fast ausschliesslich Verbindungen der Dioxydform MeO_2, die den Siliciumverbindungen ähnlich sind; sie werden daher gewöhnlich (mit Ausnahme des Cers) bei den Metalloïden hinter Silicium abgehandelt (s. S. 275 u. 425). Die andere Untergruppe umfasst die mehr elektronegativen Schwermetalle: Germanium, Zinn und Blei, die den Uebergang von den ihnen entsprechenden Gliedern der Gruppe III zu denen der Gruppe V bilden:

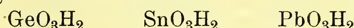
Ga 70	Ge 72	As 75
In 114	Sn 118,5	Sb 120
Tl 204,1	Pb 206,9	Bi 208,5.

Dieser mittleren Stellung entspricht ihr metalloïdes Wesen. Andererseits tritt auch in dieser Gruppe, ähnlich wie bei allen andern,

mit Erhöhung des Atomgewichtes (vom Germanium zum Blei) das Metallisch-Basische immer mehr hervor. Alle drei Elemente bilden Dioxyde

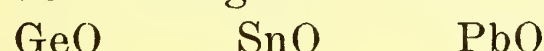

GeO_2 SnO_2 PbO_2,

die als die Anhydride der Säuren


GeO_3H_2 SnO_3H_2 PbO_3H_2

aufgefasst werden müssen. Diese Säuren sind der Kieselsäure ähnlich, nur dass ihre Beständigkeit und Stärke nach und nach geringer wird. Das Bleidioxyd PbO_2 bildet mit Basen (namentlich Alkalien) Salze der Bleisäure, wie Kaliumplumbat PbO_3K_2, die wenig beständig sind und durch Wasser leicht in die Bestandtheile zerlegt werden. Mit Säuren vermag Bleidioxyd dagegen nur schwierig Salze zu bilden; beim Erwärmen mit Schwefelsäure giebt es 1 Atom Sauerstoff ab, unter Bildung des Salzes vom Monoxyd PbO; mit Salzsäure erwärmt entwickelt es Chlor, doch lässt sich in der Kälte ein wenig beständiges Chlorid $PbCl_4$ erhalten. Das Bleidioxyd verhält sich daher ähnlich den Superoxyden (wie Mangansuperoxyd MnO_2) und wird auch gewöhnlich Bleisuperoxyd genannt. Indessen spricht das Bestehen der Salze PbO_3Me_2, $PbCl_4$ und metallorganischer Verbindungen wie $Pb(CH_3)_4$ (siehe S. 287) dafür, dass Blei vierwerthig wirken kann und dem Zinn an die Seite zu stellen ist (v. S. 302).

Ausser Verbindungen der Dioxydform bilden die Elemente dieser Gruppe auch Verbindungen der Monoxydform


GeO SnO PbO

die gewöhnlich (beim Zinn und Germanium) Oxydulverbindungen genannt werden. Die Basizität und Beständigkeit dieser Oxydulverbindungen nimmt mit Erhöhung des Atomgewichtes allmählich zu; die Germanium- und Zinnoxydulverbindungen oxydiren sich sehr leicht zu Verbindungen der Dioxydform, während das Bleimonoxyd PbO eine starke Base ist und sehr beständige Salze bildet.

---

1. Germanium.

Ge = 72.

Das Germanium wurde 1886 von Cl. Winkler in Freiberg entdeckt. Schon 1871 hatte Mendelejeff auf Grund des periodischen Systems das Bestehen eines Elementes mit dem Atomgewichte von nahe 73 vorausgesagt, das einer Lücke zwischen Silicium und Zinn entsprach; er bezeichnete es als Ekasilicium (eka bedeutet im Sanskrit: ein). Die volle Uebereinstimmung der wesent-

lichen Eigenschaften des Germaniums mit den von Mendelejeff vorhergesagten des Ekasiliciums, die durch v. Richter erkannt wurde, ist eine weitere glänzende Bestätigung des Gesetzes der Periodizität (v. S. 428).

Winkler entdeckte das Germanium im Argyrodit, einem sehr seltenen Minerale, das sich unweit Freiberg i. S. fand. Argyrodit ist eine Verbindung von Schwefelsilber mit Schwefelgermanium, nach Winkler von der Formel $GeS_2.3Ag_2S$. Nach Penfield ist Argyrodit ebenso wie der damit isomere Confieldit nach der Formel $GeS_2.4Ag_2S$ zusammengesetzt; jener krystallisirt monoklin, dieser regulär. Germanium findet sich auch in sehr geringer Menge im Euxenit neben Titan und Zirkon (Krüss), im Samarskit und im Frankëit. Zur Abscheidung aus diesen Mineralien schmilzt man sie mit Schwefel und Soda, wobei das Sulfosalz von Schwefelgermanium mit Schwefelnatrium gebildet wird, das beim Behandeln mit Wasser in Lösung geht (vgl. S. 435).

Metallisches Germanium wird beim Erhitzen von Germaniumoxyd im Wasserstoffstrom oder mit Kohle als dunkelgraues Pulver erhalten, das gegen 900° schmilzt und beim Erstarren leicht in schönen, grauweissen, metallglänzenden Oktaëdern krystallisirt. Sein spez. Gewicht beträgt 5,469 bei 20°. Seine spezif. Wärme wurde bei 100° = 0,0737, bei 440° = 0,0757 gefunden, seine Atomwärme beträgt daher bei 100° 5,31, bei 440° 5,45, nimmt mithin nur unbedeutend mit der Temperatur zu, und ist (wie die von Aluminium und Silicium) etwas kleiner als die gewöhnliche mittlere Atomwärme (vgl. S. 296).

An der Luft ist Germanium bei mittleren Temperaturen sehr beständig; geglüht, verbrennt es unter Bildung weisser Dämpfe zu Germaniumdioxyd GeO_2. In Salzsäure löst sich Germanium (wie Silicium) nicht; durch Salpetersäure wird es (wie Zinn) in Dioxydhydrat verwandelt. In Aetzalkalien löst es sich erst beim Schmelzen. Die nicht leuchtende Gasflamme wird durch Germanium und seine Verbindungen nicht gefärbt; sein Spektrum kann mittelst Induktionsfunken erhalten werden.

Wie Zinn bildet auch Germanium Verbindungen, die sich von einem Monoxyd GeO, und andere, die sich von einem Dioxyd GeO_2 ableiten; jene werden Oxydulverbindungen, diese Oxydverbindungen oder Germaniumsäureverbindungen genannt.

Oxydulverbindungen des Germaniums.

Die Oxydulverbindungen sind wenig beständig und gehen durch Oxydation leicht in Oxydverbindungen über.

Germaniumoxydul GeO entsteht durch Glühen des Hydroxydes in einem Kohlensäure-Strom und bildet ein schwarzgraues Pulver. **Germaniumhydroxydul** $Ge(OH)_2$ wird aus der Lösung des Dichlorides durch Aetzalkalien als gelber Niederschlag abgeschieden, der sich in Salzsäure leicht löst.

Germaniumdichlorid $GeCl_2$, Germaniumchlorür, entsteht bei der Einwirkung von Chlorwasserstoffgas auf erhitztes Germaniumsulfür, ist aber noch nicht rein dargestellt worden.

Germaniumsulfür GeS wird aus der Lösung des Dichlorides durch Schwefelwasserstoff als rothbrauner Niederschlag gefällt. Durch Glühen von Germaniumsulfid im Wasserstoffstrom wird es in grauschwarzen Kry-

stallen erhalten. Es löst sich in heisser Salzsäure unter Bildung des Oxydulsalzes.

Oxydverbindungen des Germaniums.

Germaniumtetrachlorid $GeCl_4$ entsteht durch direkte Vereinigung von Germanium mit Chlor; metallisches Germanium verbrennt in Chlorgas bei gelindem Erhitzen mit bläulichem Licht, in Pulverform entzündet es sich darin schon bei gewöhnlicher Temperatur. Ferner entsteht das Tetrachlorid durch Erhitzen des Sulfides GeS_2 mit Quecksilberchlorid $HgCl_2$. Es bildet eine farblose bewegliche Flüssigkeit vom spezif. Gewicht 1,887 bei 18^0, die bei 86^0 siedet. Es raucht stark an feuchter Luft und wird durch Wasser in Chlorwasserstoff und Germaniumhydroxyd $Ge(OH)_4$ zerlegt. Durch konz. Schwefelsäure wird es nicht verändert. Seine Dampfdichte entspricht bei Temperaturen von 300^0 bis 740^0 der Molekularformel $GeCl_4$.

Germaniumchloroform $GeHCl_3$, dem gew. Chloroform $CHCl_3$ (s. S. 181) entsprechend, entsteht beim Erhitzen von metallischem Germanium in Chlorwasserstoff. Es bildet eine bewegliche Flüssigkeit, die gegen 72^0 siedet; die Dampfdichte entspricht sehr nahe der Molekularformel $GeHCl_3$. An der Luft trübt sich das Germaniumchloroform und scheidet farblose ölige Tropfen von *Germaniumoxychlorid* $GeOCl_2$ (?) aus.

Germaniumbromid $GeBr_4$ ist eine stark rauchende Flüssigkeit, die bei 0^0 zu einer krystallinischen Masse erstarrt.

Germaniumjodid GeJ_4 entsteht durch Erhitzen von Germaniumchlorid mit Jodkalium, oder leichter beim Leiten von Joddampf über erhitztes pulverförmiges Germanium. Es ist fest, orangefarbig, schmilzt bei 144^0 und siedet gegen 400^0.

Germaniumdioxyd GeO_2, Germaniumsäure-anhydrid, entsteht durch Rösten von metallischem Germanium oder von Germaniumsulfid, sowie durch Behandeln derselben mit Salpetersäure. Es bildet ein feuerbeständiges weisses Pulver vom spez. Gewicht 4,70 bei 18^0. Es löst sich wenig in Wasser (1 Th. in 95 Th. bei 100^0) und ertheilt ihm saure Reaktion. **Germaniumhydroxyd** $Ge(OH)_4$ oder $GeO(OH)_2$, **Germaniumsäure**, entsteht durch Umsetzung von Germaniumchlorid mit Wasser, ist aber noch nicht ganz rein erhalten worden, da es leicht Wasser verliert. Das Hydroxyd verhält sich ähnlich der Kieselsäure wie eine Säure und bildet Salze nur mit Basen. Es löst sich daher in kaustischen und kohlensauren Alkalien, namentlich leicht beim Schmelzen, während es in Säuren fast unlöslich ist.

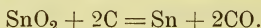
Germaniumsulfid GeS_2, Germaniumdisulfid, wird aus seinen Sulfosalzen durch stark überschüssige Salzsäure oder Schwefelsäure abgeschieden. Es entsteht auch durch Einleiten von Schwefelwasserstoff in stark saure Lösungen von Germaniumoxyd als weisser voluminöser Niederschlag, der in Säuren nicht löslich, in Wasser aber leicht löslich ist. Beim Auswaschen mit Wasser geht daher der Niederschlag wieder in Lösung; durch Säuren wird er aus der wässerigen Lösung, namentlich beim Einleiten von Schwefelwasserstoff, wieder gefällt. Germaniumsulfid löst sich leicht in Aetzalkalien und Ammoniak, und bildet mit Schwefelalkalien Sulfosalze, die den Sulfostannaten ganz ähnlich sind. Die Verbindung eines solchen Sulfosalzes mit Schwefelsilber ist auch der Argyrodit: $GeS_3Ag_2 + 2Ag_2S$ (s. S. 434).

---

2. Zinn.

$Sn = 118{,}5$.

Zinn (Stannum) findet sich in der Natur hauptsächlich als Zinndioxyd SnO_2 (Zinnstein) auf der malayischen Halbinsel (Malaka, Penang, Singapur), auf den Inseln Banka und Billiton im ostindischen Archipel, in England (Cornwall), Australien und im sächsisch-böhmischen Erzgebirge. Zur Darstellung des metallischen Zinns wird der Zinnstein mürbe gebrannt, geröstet (zur Entfernung von Arsen und Schwefel), dann geschlämmt und hierauf mit Kohle in Flammenöfen erhitzt:



$$SnO_2 + 2C = Sn + 2CO.$$

Das so gewonnene Zinn enthält gewöhnlich Eisen, Arsen und andere Metalle; um es zu reinigen, schmilzt man es bei niedriger Temperatur, wobei das reine Zinn, die anderen Metalle hinterlassend, abfliesst. Das auf den indischen Inseln gewonnene Zinn ist fast chemisch rein, während das englische und das sächsische gewöhnlich Arsen und Kupfer enthalten.

Zinn ist fast silberweiss, stark glänzend, vom spezif. Gew. 7,3. Es hat krystallinisches Gefüge; das eigenthümliche Geräusch, das beim Biegen eines Zinnstabes wahrzunehmen ist, das „Zinngeschrei", rührt von der gegenseitigen Reibung der verwachsenen Krystalle her. Auch bei dem Anätzen einer glatten Zinnfläche mit Salzsäure lässt sich der krystallinische Bau an der auftretenden eigenthümlichen Streifung erkennen (moirirtes Zinn). Ganz reines dichtes Zinn zerfällt bei niedriger Temperatur allmählich in ein Haufwerk kleiner quadratischer Krystalle (graues Zinn; spez. Gew. 5,8). Zinn ist ziemlich weich und sehr dehnbar und lässt sich in dünne Blätter auswalzen (Stanniol). Bei 200^0 wird es spröde und lässt sich dann pulvern. Es schmilzt bei 231^0 und destillirt in der Weissglühhitze (gegen 1700^0); an der Luft erhitzt, verbrennt es mit hellem weissen Lichte zu Zinndioxyd. Bei gewöhnlicher Temperatur oxydirt es sich nicht an der Luft und widersteht der Einwirkung vieler Körper, weshalb es auch zum Ueberziehen kupferner und eiserner Kochgeschirre angewandt wird (Verzinnen).

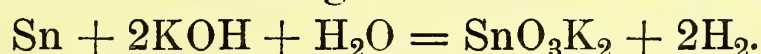
Von den Legirungen des Zinns ist, ausser der Bronze (S. 400) und dem Schnelllothe (S. 442) noch das Britanniametall bemerkenswerth, das aus 9 Th. Zinn und 1 Th. Antimon besteht und häufig noch 2—3 % Zink und bis zu 1 % Kupfer enthält.

In heisser Salzsäure löst sich Zinn unter Wasserstoffentwicklung zu Zinnchlorür:



$$Sn + 2HCl = SnCl_2 + H_2.$$

Durch konzentrirte Schwefelsäure wird es beim Erhitzen zu Stannosulfat gelöst. Die Einwirkung von Salpetersäure giebt je nach Temperatur und Stärke der Säure lösliches Stannonitrat, gelöstes oder fest ausgeschiedenes Stanninitrat, das sich mit zunehmender Verdünnung der Säure oder heissem Wasser zu basischem Salz und Zinnsäure umwandelt. Je nach den Versuchsbedingungen entstehen hierbei verschiedene Zinnsäuren. Wasserfreie Salpetersäure lässt Zinn unverändert. Beim Kochen mit Kali- oder Natronlauge wird es unter Wasserstoffentwicklung zu zinnsauren Salzen gelöst:



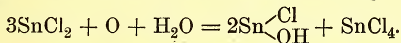
$$Sn + 2KOH + H_2O = SnO_3K_2 + 2H_2.$$

Zinn bildet zwei Reihen von Verbindungen: die Zinnmonoxyd- und die Zinndioxyd-verbindungen. Die zuerst genannten bezeichnet man jedoch gewöhnlich als Zinnoxydul-verbindungen und stellt ihnen die anderen als Zinnoxyd- oder Zinnsäure-verbindungen gegenüber. Zinnoxydulverbindungen oxydiren sich sehr leicht zu Oxydverbindungen (s. u.).

Oxydulverbindungen des Zinns.

Zinndichlorid $SnCl_2$, oder Zinnchlorür, entsteht beim Auflösen von Zinn in starker Salzsäure. Beim Verdunsten der Lösung krystallisirt es mit 2 Molekülen Wasser ($SnCl_2 + 2H_2O$), die es bei 100° verliert. Unter dem Namen Zinnsalz wird dieses Salz in der Färberei als Beizmittel angewandt. Wasserfreies Zinnchlorür, das auch durch Erhitzen von Zinn in trockenem Chlorwasserstoff erhalten werden kann, schmilzt bei 250° und destillirt unzersetzt bei 606°. Die Dampfdichte entspricht über 900° der Formel $SnCl_2$, während bei niedrigeren Temperaturen auch die Moleküle Sn_2Cl_4 zu bestehen scheinen.

In Wasser ist Zinnchlorür leicht löslich. Die Lösung wirkt stark reduzirend; aus der Luft nimmt sie Sauerstoff auf, unter Abscheidung von basischem Zinnchlorür und Bildung von Zinnchlorid:

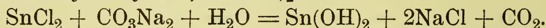


$$3SnCl_2 + O + H_2O = 2Sn\begin{smallmatrix}Cl\\OH\end{smallmatrix} + SnCl_4.$$

Bei Gegenwart von Salzsäure entsteht nur Zinnchlorid. Aus Quecksilberchloridlösung wird durch Zinnchlorür Quecksilberchlorür oder metallisches Quecksilber gefällt (s. S. 388). Mit Chlor verbindet sich das Chlorür zu Chlorid. Mit vielen Metallchloriden vereinigt es sich zu Doppelsalzen, wie $SnCl_2.2KCl$ und $SnCl_2.2NH_4Cl$. Durch konz. Schwefelsäure wird es unter Entwicklung von Chlorwasserstoff zersetzt.

Zinnmonoxyd SnO, oder Zinnoxydul, entsteht beim Erhitzen seines Hydrates $Sn(OH)_2$ in einer Atmosphäre von Kohlen-

dioxyd. Es bildet ein schwarzbraunes Pulver, das, an der Luft erhitzt, sich entzündet und zu Zinndioxyd verbrennt. Fügt man zu einer Lösung von Zinndichlorid eine solche von Natriumkarbonat, so scheidet sich ein weisser Niederschlag von **Stannohydroxyd** (Zinnoxydulhydrat) $Sn(OH)_2$ aus:



$$SnCl_2 + CO_3Na_2 + H_2O = Sn(OH)_2 + 2NaCl + CO_2.$$

In Ammoniak ist es unlöslich, löst sich aber leicht in Kalilauge. Beim langsamen Verdunsten der alkalischen Lösung scheiden sich dunkle Krystalle von Zinnoxydul (SnO) aus; kocht man die Lösung, so zersetzt sich das Hydroxyd in zinnsaures Kalium (SnO_3K_2), das gelöst bleibt, und metallisches Zinn:



$$2K_2SnO_2 + H_2O = K_2SnO_3 + 2KHO + Sn.$$

Beim Auflösen in Säuren bildet das Hydroxyd Salze (s. o. Stannochlorid und Stannosulfat). Stannosulfat scheidet sich beim Verdunsten der Lösung in kleinen körnigen Krystallen aus.

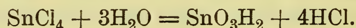
Zinnsulfür SnS, Einfach-Schwefelzinn, wird aus den Lösungen der Zinnoxydulsalze durch Schwefelwasserstoff als dunkelbrauner, amorpher Niederschlag gefällt. Durch Zusammenschmelzen von Zinn und Schwefel wird es als blaugraue krystallinische Masse erhalten. In starker Salzsäure löst es sich unter Schwefelwasserstoff-Entwicklung zu Zinnchlorür. In Einfach-Schwefelalkalien ist es unlöslich; wird es aber mit Alkalipolysulfid (s. S. 334) gekocht, so löst es sich zu Sulfostannaten (S. 440):



$$SnS + S + K_2S = SnS_3K_2.$$

Zinnoxydverbindungen.

Zinntetrachlorid $SnCl_4$, oder Zinnchlorid, entsteht bei der Einwirkung von Chlor auf Zinn oder Zinnchlorür [vergl. Lorenz, Zeitschrift f. anorg. Chem. **10** (1895) 44]. Es ist eine farblose, an feuchter Luft stark rauchende Flüssigkeit (*Spiritus fumans Libavii*), vom spezif. Gewicht 2,27, die bei 114° siedet; die Dampfdichte entspricht der Molekularformel $SnCl_4$. An der Luft zieht Zinnchlorid Wasser an und verwandelt sich in eine krystallinische Masse (Zinnbutter) $SnCl_4 + 3H_2O$, die sich in Wasser leicht löst. Beim Kochen zersetzt sich die Lösung in Metazinnsäure (SnO_3H_2) und Chlorwasserstoff:



$$SnCl_4 + 3H_2O = SnO_3H_2 + 4HCl.$$

Stannichlorid verhält sich ähnlich wie ein Salz; es vereinigt sich mit einigen Chlormetallen zu sogenannten Doppelsalzen, wie $SnCl_4.2KCl$ und $SnCl_4.2NH_4Cl$, dem *Pinksalz*, das in der Kattundruckerei Verwendung findet. Auch mit Chlormetalloïden gibt es krystallinische Doppelverbindungen, z. B. $SnCl_4.PCl_5$ und $SnCl_4.2SCl_4$.

Von konz. Schwefelsäure wird es selbst in der Hitze nicht angegriffen.

Mit Chlorwasserstoff verbindet sich Zinntetrachlorid zu der sog. **Zinnchlorwasserstoffsäure** $SnCl_6H_2.6H_2O$, die völlig der Platinchlorwasserstoffsäure $PtCl_6H_2.6H_2O$ entspricht. Sie entsteht durch Einleiten von Salzsäuregas in eine konz. Lösung von Zinnchlorid in Wasser; in der Kälte erstarrt sie zu einer blätterigen Krystallmasse, die bei $+9^0$ schmilzt. Die oben besprochenen Doppelsalze können auch als Salze der Zinnchlorwasserstoffsäure betrachtet werden, z. B. $SnCl_6(NH_4)_2$.

Zinnbromid $SnBr_4$, bildet eine weisse krystallinische Masse, die bei 30^0 schmilzt und bei 200^0 siedet. Mit Bromwasserstoff verbindet es sich zu sog. Zinnbromwasserstoffsäure $SnBr_6H_2.8H_2O$, die in gelben Nadeln und Tafeln krystallisirt.

Zinnjodid SnJ_4, durch Erwärmen von Zinn mit Jod auf 50^0 erhalten, bildet orangerothe Oktaëder, schmilzt bei 146^0 und siedet bei 295^0. Eine Lösung von Zinnjodid in Arsentribromid (s. S. 164) hat bei 15^0 das spez. Gewicht 3,73; sie ist wohl die spezifisch schwerste, die wir kennen.

Zinnfluorid $SnFl_4$ ist nur in Verbindungen mit Fluormetallen bekannt (z. B. $SnFl_6K_2$), die den Salzen der Kieselfluorwasserstoffsäure ($SiFl_6K_2$) sehr ähnlich und meistens damit isomorph sind.

Zinndioxyd SnO_2, oder Zinnoxyd, Zinnsäureanhydrid kommt in der Natur als Zinnstein in quadratischen Krystallen oder in dichten braunen Massen vom spezif. Gewicht 6,8 vor. Künstlich wird es durch Erhitzen von Zinn an der Luft dargestellt; es bildet dann ein weisses amorphes Pulver oder längliche, rhombische Blättchen; krystallisirt wird es auch erhalten, wenn Dämpfe von Zinntetrachlorid und Wasser durch eine glühende Röhre geleitet werden. Zinndioxyd ist im elektrischen Ofen schmelzbar; es löst sich weder in Säuren noch in Alkalien. Mit Natrium- oder Kaliumhydroxyd geschmolzen bildet es in Wasser lösliche zinnsaure Salze.

Vom Zinndioxyd leiten sich zwei Hydrate ab, die Zinnsäuren SnO_3H_2 und SnO_4H_4, die den Hydraten CO_3H_2 und SiO_3H_2 bez. CO_4H_4 und SiO_4H_4 entsprechen (s. S. 260). Jedes der beiden Zinnsäurehydrate ist in zwei Arten bekannt, die sich in ihrem Verhalten ganz wesentlich von einander unterscheiden. In diesem doppelten Auftreten gleich zusammengesetzter Zinnsäuren lag der erste Fall von Isomerie vor (s. S. 90). Er wurde von Berzelius 1811 beobachtet, aber erst 1817 nach Arbeiten von Davy und Gay-Lussac von ihm richtig gedeutet. Aus Zinn und Salpetersäure vom spez. Gew. 1,35 entsteht neben Stanninitrat die sog. β- oder Meta-Zinnsäure, je nach der Bereitungsweise SnO_3H_2 oder SnO_4H_4. Sie ist weiss, voluminös, in Säuren unlöslich; in Natronlauge löst sie sich nur frisch bereitet; durch einen Ueberschuss an Natron wird aus dieser Lösung metazinnsaures Natrium abgeschieden, das sich in reinem Wasser löst. Die mit Salzsäure übergossen gewesene Säure löst

sich in reinem Wasser; auf Zusatz von Schwefelsäure scheidet sie sich aus der Lösung wieder ab. α-Zinnsäure — gleichfalls SnO_3H_2 oder SnO_4H_4 — wird durch Zusatz von Alkali zu nicht alten Lösungen von Zinntetrachlorid oder -bromid als weisses voluminöses Pulver gefällt; sie löst sich in feuchtem Zustande leicht in Mineralsäuren und auch in Natronlauge, selbst wenn diese im Ueberschusse vorhanden ist. Beide Säuren werden aus ihren verdünnten salzsauren Lösungen durch Erhitzen derselben und ebenso durch Ammoniak abgeschieden; ein Zusatz von Weinsäure verhindert die Fällung der α-Zinnsäure durch Ammoniak. In salzsaurer Lösung geht die α-Säure allmählich in die β-Säure über [vergl. Lorenz, Zeitschrift f. anorg. Chem. 9 (1895) 368]. Die Ursache dieser am frühesten bekannt gewordenen Isomerie ist noch nicht aufgeklärt.

Die meisten Salze des Zinndioxyds mit Säuren, wie Stannisulfat, sind wenig beständig und werden schon beim Waschen mit heissem Wasser zersetzt, mit Ausnahme von phosphorsaurem und arsensaurem Zinnoxyd, die weder in Wasser noch in Salpetersäure löslich sind, was für die Analyse von Wichtigkeit ist. Beständiger sind die Metallsalze der Zinnsäuren. Das wichtigste darunter ist das Natrium-α-stannat $SnO_3Na_2 + 3H_2O$, das durch Schmelzen von Zinnstein mit Natron dargestellt und unter dem Namen Präparirsalz in der Kattundruckerei gebraucht wird. Beim Verdampfen seiner Lösung krystallisirt es in grossen, durchsichtigen, hexagonalen Prismen.

Zinnsulfid SnS_2, Zweifach-Schwefelzinn, wird aus sauren Lösungen von Zinnoxydsalzen durch Schwefelwasserstoff als amorphes gelbes Pulver gefällt. Erhitzt man ein Gemenge von Zinnfeile, Schwefel und Salmiak, so erhält man es als glänzende krystallinische Masse, die aus goldgelben Schuppen besteht; in dieser Form dient es als Musivgold zum Bronziren. Gefälltes Zinnsulfid wird durch konzentrirte Salzsäure zu Zinnchlorid gelöst; Salpetersäure verwandelt es in Metazinnsäure. In den Sulfiden und Hydrosulfiden der Alkalien löst sich Zinnsulfid zu Sulfostannaten (vergl. S. 256). Natriumsulfostannat $SnS_3Na_2 + 2H_2O$ krystallisirt in farblosen Oktaëdern. Durch Säuren werden die Sulfostannate unter Abscheidung von Zinnsulfid und Entwicklung von Schwefelwasserstoff zersetzt. In wässerigem Ammoniak löst sich frisch gefälltes Zinnsulfid ziemlich leicht zu einer rothen Flüssigkeit, die an der Luft nach einiger Zeit farblos wird. Säuren scheiden daraus ein weisses, in wässerigem Ammoniumkarbonat lösliches Zinnoxysulfid $SnS_2 + SnSO$ ab.

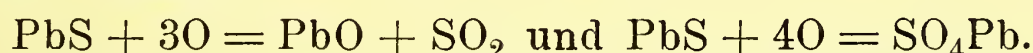
---

3. Blei.

$Pb = 206,9.$

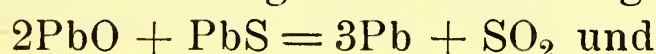
Blei findet sich in der Natur hauptsächlich als Bleiglanz PbS. Von anderen Bleierzen sind zu erwähnen: Weissbleierz (Cerussit) (CO_3Pb), Rothbleierz (CrO_4Pb) und Gelbbleierz (MoO_4Pb); ferner Pyromorphit $PbCl_2 + 3Pb_3(PO_4)_2 + H_2O$; Anglesit oder Bleivitriol $PbSO_4$; Bournonit PbS,Sb_2S_3. Für die Gewinnung von Blei kommen besonders die Vereinigten Staaten von Nord-Amerika, Spanien, dann Deutschland und Gross-Britannien, neuerdings auch Neu Süd-Wales (Brokenhilllager) in Betracht.

Zur Gewinnung von Blei dient fast ausschliesslich Bleiglanz; die Abscheidung daraus ist sehr einfach. Er wird zuerst an der Luft geröstet und dann bei Luftabschluss stark geglüht. Beim Rösten oxydirt sich ein Theil des Schwefelbleis zu Bleioxyd, ein anderer zu Bleisulfat:

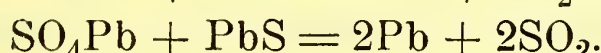


$$PbS + 3O = PbO + SO_2 \text{ und } PbS + 4O = SO_4Pb.$$

Beim Glühen wirken nach Percy diese beiden Körper auf unverändertes Schwefelblei nach folgenden Gleichungen:



$$2PbO + PbS = 3Pb + SO_2 \text{ und}$$



$$SO_4Pb + PbS = 2Pb + 2SO_2.$$

Bleiglanz wird auch mit Eisen zusammengeschmolzen: $PbS + Fe = FeS + Pb$. Das Schwefeleisen, das noch immer Schwefelblei enthält, findet zur Gewinnung von schwefliger Säure für den Bleikammerprozess Verwendung. Das so dargestellte sog. „Werkblei" ist durch fast alle Metalle, die sich in den Erzen vorfanden, verunreinigt; durch umständliche hüttenmännische Arbeit wird es davon befreit. Reines metallisches Blei ist bläulich-weiss, sehr weich und ziemlich dehnbar. Frische Schnittflächen glänzen hell; beim Liegen an der Luft aber werden sie durch Oxydation matt. Sein spez. Gew. beträgt 11,37. Es schmilzt gegen 300^0 und destillirt in der Weissglut (gegen 1700^0). An der Luft erhitzt, verbrennt es zu Bleioxyd.

In Berührung mit reinem Wasser und Luft oxydirt sich das Blei zu Bleihydroxyd $Pb(OH)_2$, das in Wasser etwas löslich ist. Enthält das Wasser Kohlensäure und Sulfate — wenn auch nur in so geringer Menge, wie die natürlichen Wässer, — so löst sich das Blei nicht, sondern bedeckt sich mit einer unlöslichen Schicht von Bleikarbonat und Bleisulfat; bei Gegenwart von viel Kohlensäure ist das Karbonat in Wasser etwas löslich. Dies Verhalten ist wichtig, da zu Wasserleitungen häufig Bleiröhren angewendet werden. Auch

in Ammoniak- und in Kalkwasser löst sich Blei bei Gegenwart von Luft.

Schwefelsäure und Salzsäure wirken, wegen der Schwerlöslichkeit des Sulfates und Chlorides, nur wenig auf dichtes Blei ein; dagegen wird pulverförmiges Blei von Salzsäure wie auch von verdünnter Schwefelsäure in Bleichlorid bez. Bleisulfat verwandelt. Durch verdünnte Salpetersäure wird Blei leicht zu Bleinitrat gelöst. Zink und Eisen fällen aus den Lösungen der Salze metallisches Blei; an einem Zinkbleche, das in eine verdünnte Bleisalz-Lösung taucht, setzt sich Blei als verästeltes Gebilde ab, das aus glänzenden Krystallblättchen besteht (Bleibaum).

Legirungen. Die Legirung gleicher Theile Blei und Zinn schmilzt bei 186^0 und wird zum Löthen angewandt (Schnellloth). Die Legirung von 4—5 Theilen Blei und 1 Theil Antimon ist sehr hart und dient zur Verfertigung der Buchdruckerlettern (Hartblei oder Letternmetall). Aus Blei, das 0,2—0,35 Proz. Arsen enthält, wird das Flintenschrot dargetellt.

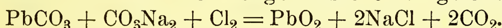
Die gewöhnlichen Verbindungen des Bleis sind nach der Form PbX_2 zusammengesetzt und werden Oxydverbindungen genannt (vgl. S. 428). Viele dieser Salze sind mit Baryumsalzen isomorph; die Sulfate beider Metalle sind in Wasser unlöslich. Ausser den Salzen der Form PbX_2 (die als Plumbosalze bezeichnet werden könnten), liefert das Blei auch noch solche der Form PbX_4 (Plumbisalze), die jedoch nur wenig beständig sind.

Bleioxyd PbO entsteht beim Erhitzen von Blei an der Luft. Es schmilzt in der Rothglut; beim Erstarren bildet es eine röthlich gelbe Masse, die in rhombische Schuppen zerfällt (Bleiglätte, Lithargyrum). Durch vorsichtiges Rösten von Blei oder durch Erhitzen seines Hydroxydes oder Nitrates erhält man Bleioxyd als gelbes amorphes Pulver (Massicot). Bleioxyd verhält sich wie eine starke Base; es zieht aus der Luft Kohlendioxyd an und macht das Wasser, worin es sich zu Bleihydroxyd löst, alkalisch. Aehnlich wie andere starke Basen verseift es Fette (Bleipflaster). In heisser Kalilauge löst es sich auf; beim Erkalten der Lösung scheidet es sich je nach den Bedingungen in gelben rhombischen oder rothen tetragonalen Krystallen ab [Geuther, Ann. Chem. **219** (1883), 56].

Bleihydroxyd $Pb(OH)_2$ wird durch Alkalien aus den Lösungen der Bleisalze als weisser voluminöser Niederschlag gefällt. Es löst sich wenig in Wasser (s. o.), verschluckt Kohlendioxyd unter Bil-

dung von Bleikarbonat; zersetzt sich bei 130° in Wasser und Bleioxyd. In Kali- oder Natronlauge löst es sich leicht.

Erhitzt man Blei oder amorphes Bleioxyd längere Zeit an der Luft auf 300—400°, so entsteht ein lebhaft rothes Pulver: die Mennige, die gewöhnlich nach der Formel Pb_3O_4 zusammengesetzt ist; doch finden sich im Handel auch Sorten, denen die Formel Pb_4O_5 zukommt. Man betrachtet sie gewöhnlich als eine Verbindung von Bleioxyd mit Bleisuperoxyd: $Pb_3O_4 = 2PbO + PbO_2$ (s. unten). Uebergiesst man Mennige mit verdünnter Salpetersäure, so färbt sie sich dunkelbraun, indem Bleioxyd sich als Nitrat auflöst und **Bleisuperoxyd** PbO_2 zurückbleibt. Dies entsteht auch, wenn Bleikarbonat und unterchlorigsaures Natron zusammentreffen — z. B. wenn eine Lösung von essigsaurem Blei mit überschüssigem kohlensauren Natrium versetzt und durch die breiige Masse Chlor geleitet wird:



$$PbCO_3 + CO_3Na_2 + Cl_2 = PbO_2 + 2NaCl + 2CO_2.$$

In eiskalter konz. Salzsäure löst sich Bleisuperoxyd zu einer rothgelben Flüssigkeit auf, die Bleitetrachlorid $PbCl_4$ enthält.

Beim Erwärmen mit Schwefelsäure wird Bleisuperoxyd unter Entwicklung von Sauerstoff in Bleisulfat $PbSO_4$ verwandelt.

Leitet man über Bleisuperoxyd trockenes Schwefeldioxyd, so bildet sich unter Erglühen Bleisulfat: $PbO_2 + SO_2 = SO_4Pb$. Beim Glühen zerfällt Bleisuperoxyd in Bleioxyd und Sauerstoff.

Bleisuperoxyd löst sich in warmer starker Kalilauge; beim Erkalten der Lösung scheiden sich Krystalle von bleisaurem Kalium (Kaliumplumbat) $PbO_3K_2 + 3H_2O$ aus, das dem Kaliumstannat $SnO_3K_2 + 3H_2O$ ähnlich ist. Fügt man zu der Lösung dieses Salzes eine Lösung von Bleioxyd in Kalilauge, so scheidet sich ein gelber Niederschlag ($Pb_3O_4 + H_2O$) aus, der bei schwachem Erwärmen Wasser verliert und sich in Mennige verwandelt. Man muss daher diese als Bleisalz PbO_4Pb_2 einer normalen Bleisäure $Pb(OH)_4$ betrachten, die der Zinnsäure $Sn(OH)_4$ und der Ortho-Kieselsäure $Si(OH)_4$ entspricht. Das Calciumsalz dieser Säure, Calciumorthoplumbat PbO_4Ca_2, entsteht beim Glühen von Bleisuperoxyd mit Kalk oder Calciumkarbonat, ebenso beim Glühen von Bleioxyd und Kalk unter Luftzutritt, d. i. Sauerstoffaufnahme. Es ist ein gelblichrother Körper. Durch Erhitzen in Kohlensäure zerfällt er in Bleioxyd, Calciumkarbonat und Sauerstoff: $PbO_4Ca_2 + 2CO_2 = PbO + 2CaCO_3 + O_2$. Das Gemenge von Bleioxyd und Kreide wird durch Erhitzen im Luftstrome wieder zu Calciumplumbat (Darstellung von Sauerstoff nach Kassner s. S. 83).

Bleisuperoxyd und auch die anderen Oxyde des Bleis spielen eine sehr wichtige Rolle bei der Aufspeicherung der Elektrizität in den Akkumulatoren. Beim Laden wird an den negativen Platten Bleioxyd in Blei und Sauerstoff zerlegt; an den positiven geht Bleioxyd durch Sauerstoffaufnahme in Superoxyd über; beim Entladen kehren sich diese Vorgänge wieder um.

Eine andere Sauerstoffverbindung, Pb_2O_3, die durch Versetzen der Lösung von Bleioxyd in Kalilauge mit unterchlorigsaurem Natrium als

röthlichgelbes Pulver gefällt wird, ist wahrscheinlich das Bleisalz der Metableisäure PbO_3H_2: $Pb_2O_3 = PbO_3Pb$. Salpetersäure zersetzt es zu Bleinitrat und Bleisuperoxyd. In kalter Salzsäure löst es sich ohne Chlorentwicklung; erst beim Erwärmen der Lösung entweicht Chlor.

Bleitetrachlorid $PbCl_4$ ist 1893 von H. Friedrich dargestellt worden [Monatsh. f. Chem. **14**, 505]. Es entsteht durch Eintragen von Bleisuperoxyd in kalte konz. Salzsäure, oder durch Einleiten von Chlor in starke Salzsäure, worin Bleichlorid gelöst und aufgeschlemmt ist. Auf Zusatz von Chlorammoniumlösung zu der klar gewordenen Flüssigkeit scheidet sich das Doppelsalz $PbCl_4.2NH_4Cl$ in gelben regulären Krystallen ab. Beim Eintragen in eiskalte konz. Schwefelsäure zersetzt es sich zu Ammoniumsulfat, Chlorwasserstoff und Bleitetrachlorid, das sich unter der Schwefelsäure als gelbes Oel ansammelt.

Bleitetrachlorid erstarrt unter -15^0 krystallinisch. Bei gewöhnlicher Temperatur zersetzt es sich nach und nach zu Bleichlorid und Chlor; bei ungefähr 105^0 tritt die Zersetzung explosionsartig ein. Spezif. Gew. bei 0^0: 3,18. An feuchter Luft raucht es. In Wasser löst es sich auf; starke Lösungen davon zersetzen sich beim Erwärmen unter Entwicklung von Chlor und Abscheidung von Bleichlorid; aus verdünnten Lösungen scheidet sich Bleisuperoxyd ab. Ebenso wirkt Natron- und Kalilauge. Im Bleitetrachlorid tritt die Gruppen-Aehnlichkeit mit Kohlenstoff, Silicium, Germanium und Zinn insofern auffällig zu Tage, als auch deren Tetrachloride bei mittlerer Temperatur flüssig sind.

Bleichlorid $PbCl_2$ scheidet sich als weisser Niederschlag aus, wenn zu der Lösung eines Bleisalzes Salzsäure hinzugefügt wird. In kaltem Wasser ist es wenig löslich; von siedendem braucht es 30 Theile zur Lösung; beim Erkalten krystallisirt es daraus in weissen glänzenden Nadeln. Es schmilzt gegen 500^0 und erstarrt dann beim Abkühlen zu einer hornähnlichen Masse. Bei Weissgluth ist es flüchtig; die Dampfdichte entspricht der Formel $PbCl_2$.

Bleijodid PbJ_2 wird durch Jodkalium aus Bleisalz-Lösungen als gelber Niederschlag gefällt, der in Wasser sehr schwer löslich ist; aus der heissen Lösung krystallisirt es beim Abkühlen in glänzenden goldgelben Blättchen, die bei 383^0 schmelzen.

Bleitetrajodid PbJ_4 und **Bleitetrabromid** $PbBr_4$ sind in Form von Doppelsalzen mit Salzen organischer Basen bekannt [Classen und Zahorski].

Bleinitrat $(NO_3)_2Pb$, durch Auflösen von Blei in verdünnter Salpetersäure zu erhalten, bildet reguläre, meist oktaëdrische Krystalle (isomorph mit Baryumnitrat) und löst sich in ungefähr 2 Th. Wasser von gewöhnlicher Temperatur. In der Rothgluth schmilzt

es und zersetzt sich dabei in Bleioxyd, Stickstoffdioxyd und Sauerstoff. Seine kochende wässrige Lösung nimmt Bleioxyd auf; beim Erkalten scheidet sich alsdann das basische Salz $Pb\langle^{NO_3}_{OH}$ in weissen Nädelchen ab.

Bleisulfat SO_4Pb findet sich natürlich als Bleivitriol (Anglesit) in rhombischen Krystallen, die mit Baryumsulfat isomorph sind. Es wird durch Schwefelsäure aus Bleisalz-Lösungen als weisser krystallinischer Niederschlag gefällt. In Wasser löst es sich nur sehr schwer, etwas leichter in konzentrirter Schwefelsäure, sehr leicht in konz. Natronlauge (Unterschied von Baryumsulfat). Mit Kohle geglüht, zersetzt es sich nach der Gleichung:



$$SO_4Pb + 2C = PbS + 2CO_2.$$

Bleikarbonat CO_3Pb findet sich als Weissbleierz (Cerussit). Es wird als weisser Niederschlag gefällt, wenn man zu Bleinitrat Ammoniumkarbonat hinzufügt. Kalium- und Natriumkarbonat fällen basische Karbonate, deren Zusammensetzung mit Temperatur und Stärke der Lösung wechselt. Ein basisches Salz, dessen Zusammensetzung meistens der Formel $2CO_3Pb.Pb(OH)_2$ *) entspricht, wird im Grossen durch Einwirkung von Kohlendioxyd auf essigsaures Blei dargestellt; es führt im Handel den Namen Bleiweiss (*Cerussa*).

Bleiweiss stellte man früher nach dem sog. holländischen Verfahren dar, wonach gerollte Bleiplatten mit Essigsäure befeuchtet in thönernen, mit Mist überdeckten Töpfen längere Zeit stehen blieben. Durch Einwirkung von Essigsäure und Luft auf Blei bildete sich basisch essigsaures Blei und daraus durch die Kohlensäure, die sich aus dem faulenden Mist entwickelte, basisches Karbonat. Gegenwärtig gewinnt man Bleiweiss zweckmässiger, indem man durch Auflösen von Bleiglätte in Essigsäure zuerst basisches Bleiacetat darstellt, das durch Kohlendioxyd zersetzt wird.

Bleiweiss dient zur Darstellung weisser Oelfarbe. Da es aber giftig ist und durch Einwirkung von Schwefelwasserstoff unter Bildung von Schwefelblei geschwärzt wird, so wendet man statt seiner womöglich Zinkweiss oder *Permanentweiss* (SO_4Ba) an.

Bleisulfid PbS, Schwefelblei, kommt als Bleiglanz in metallglänzenden Würfeln oder Oktaëdern krystallisirt vor. Als amorphes schwarzes Pulver wird es aus Bleisalzlösungen durch Schwefelwasserstoff gefällt. In verdünnten Säuren ist es unlöslich.

Aus stark salzsauren Bleilösungen wird durch Schwefelwasserstoff manchmal rothes Chlorosulfid $PbS.PbCl_2$ abgeschieden.

Die löslichen Verbindungen des Bleis sind giftig; sie haben einen süsslichen zusammenziehenden Geschmack; sie werden da-

*) Sein chemisher Bau kann durch folgende Formel angedeutet werden: $HO-Pb-CO_3-Pb-CO_3-Pb-OH$.

durch leicht erkannt, dass aus ihren Lösungen durch Schwefelsäure weisses Bleisulfat gefällt wird, das sich in Natronlauge löst; in dieser Lösung erzeugt Schwefelwasserstoff einen schwarzen Niederschlag von Schwefelblei. Jodkalium fällt aus Bleisalzlösungen gelbes Jodblei.

---

4. Wismuth.

Bi = 208,5.

Wismuth bildet mit Antimon, Arsen, Phosphor und Stickstoff eine natürliche Gruppe. Während aber die niederen Glieder derselben echte Metalloïde sind und als solche stark saure Oxydhydrate geben, tritt mit wachsendem Atomgewichte bei den höheren die Metallnatur immer mehr hervor, was sich in den immer basischer werdenden Oxydhydraten ausspricht. So ist schon Antimonoxyd Sb_2O_3 eine Base, wenn auch das höhere Oxyd Sb_2O_5 sich wie ein Säureanhydrid verhält (S. 164 u. 256). Im Wismuth kommt die Metallnatur vollends zur Geltung; dies äussert sich in seiner Unfähigkeit, eine flüchtige Wasserstoffverbindung zu geben, und in dem basischen Oxydhydrate BiO.(OH); auch das höhere Oxyd Bi_2O_5 verhält sich weniger wie das Anhydrid einer Säure, sondern vielmehr wie ein Superoxyd.

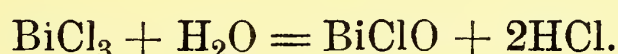
Wismuth (Bismutum) findet sich hauptsächlich gediegen (Sachsen), seltener in Verbindung mit Schwefel als Wismuthglanz Bi_2S_3, mit Tellur als Tetradymit; auch als Wismuthocker Bi_2O_3 und in vielen Kobalt-, Nickel-, Blei- und Silbererzen.

Wismuth wird hauptsächlich in Sachsen und aus bolivianischen und australischen Erzen in London gewonnen. In Sachsen werden die gerösteten Erze mit starker Salzsäure ausgelaugt und die Lösungen zur Fällung von Wismuthoxychlorid mit Wasser verdünnt. Das Oxychlorid wird durch nochmaliges Lösen in Salzsäure und Fällen mit Wasser von Eisen befreit und dann in Graphittiegeln mit Kohle, Kalk und Schlacke auf Wismuth verschmolzen.

Wismuth ist röthlich weiss, sein spezif. Gew. 9,9. Es ist sehr brüchig und leicht zu pulvern; es krystallisirt in Rhomboëdern, die der Würfelform nahestehen. Es schmilzt bei 265° und destillirt in der Weissglut (gegen 1300°). Bei mittlerer Temperatur verändert es sich an der Luft nicht; erhitzt, verbrennt es zu Wismuthoxyd Bi_2O_3. In Salzsäure ist Wismuth nicht löslich; durch kochende Schwefelsäure wird es unter Entwicklung von Schwefeldioxyd zu Wismuthsulfat gelöst. Von Salpetersäure wird es leicht gelöst.

Die Lösungen der Wismuthsalze werden, ähnlich denen der Antimonsalze, durch viel Wasser zersetzt; es werden unlösliche basische Salze gefällt, die in Weinsäure nicht löslich sind, was sie von den basischen Antimonsalzen unterscheidet.

Wismuthchlorür $BiCl_3$ entsteht bei der Einwirkung von Chlor auf erwärmtes Wismuth und beim Auflösen von Wismuth in Königswasser. Es bildet eine weisse krystallinische Masse, die bei 220⁰ schmilzt und gegen 447⁰ siedet. An der Luft zerfliesst es. Seine Lösung in Salzsäure wird durch Wasser getrübt, wobei sich ein weisser krystallinischer Niederschlag von **Wismuthoxychlorür** $BiOCl$ ausscheidet:



$$BiCl_3 + H_2O = BiClO + 2HCl.$$

In der leichten Zersetzbarkeit des Wismuthchlorürs durch Wasser äussert sich die metalloïde Natur von Wismuth.

Wismuthbromür $BiBr_3$ ist orangegelb, **Wismuthjodür** BiJ_3 schwarz oder dunkelbraun; sie verhalten sich dem Chlorür ähnlich. Alle drei gehen mit Halogenverbindungen der Metalle zahlreiche Doppelsalze ein.

Halogenverbindungen BiX_5 des fünfwerthigen Wismuths sind nicht bekannt.

Wismuthoxyd Bi_2O_3, durch Verbrennen von Wismuth oder durch Erhitzen des Nitrates erhalten, bildet ein gelbes Pulver, das in Wasser und in den Alkalien unlöslich ist.

Das normale **Wismuthhydroxyd** $Bi(OH)_3$ ist nicht bekannt. Fügt man zu der Lösung eines Wismuthsalzes Kalilauge, so scheidet sich das Metahydrat $BiO.OH$ als weisser, amorpher Niederschlag aus.

Leitet man durch konzentrirte Kalilauge, worin Wismuthoxyd vertheilt ist, Chlor, so entsteht eine rothe Verbindung, die sog. **Wismuthsäure** (BiO_3H oder $Bi_2O_6H_2$). Bei schwachem Erwärmen geht sie in **Wismuthpentoxyd** Bi_2O_5 über, das beim Glühen in Wismuthoxyd Bi_2O_3 und Sauerstoff zerfällt; durch Salzsäure wird es, ähnlich den Superoxyden, unter Entwicklung von Chlor zu Wismuthchlorür $BiCl_3$ gelöst.

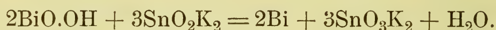
Wismuthnitrat $(NO_3)_3Bi$, durch Auflösen von Wismuth in Salpetersäure erhalten, krystallisirt mit $5H_2O$ in grossen durchsichtigen Tafeln. In wenig Wasser löst es sich unverändert; durch viel Wasser trübt sich die Lösung, indem ein weisser, käsiger Niederschlag gefällt wird, der aus den basischen Salzen $Bi\begin{cases}NO_3\\NO_3\\OH\end{cases}$ und $Bi\begin{cases}NO_3\\OH\\OH\end{cases}$ besteht und das Arzneimittel *Bismutum subnitricum* bildet. Er ist häufig Tellur-haltig.

Wismuthsulfat $(SO_4)_3Bi_2$, durch Auflösen von Wismuth in Schwefelsäure erhalten, krystallisirt in feinen Nadeln. **Schwefelwismuth** Bi_2S_3 findet sich als Wismuthglanz und wird aus den Lösungen der Wismuthsalze durch Schwefelwasserstoff als schwarzer Niederschlag gefällt. Abweichend von Schwefelantimon und Schwefelarsen, vermag es keine Sulfosalze zu bilden.

Die meisten Legirungen des Wismuths sind leicht schmelzbar. Eine Legirung von 4 Theilen Wismuth, 1 Theil Cadmium, 1 Theil Zinn und 2 Theilen Blei (Wood'sches Metall) schmilzt schon bei 65°. Die Legirung von 9 Th. Wismuth, 1 Th. Blei und 1 Th. Zinn (Rose's Metall) schmilzt bei 94°.

Durch alkalische Lösungen von Zinnoxydulsalzen wird aus Wismuthlösungen metallisches Wismuth abgeschieden:

$$2BiO.OH + 3SnO_2K_2 = 2Bi + 3SnO_3K_2 + H_2O.$$



Gruppe des Chroms.

Wir sahen, dass an die metalloïden Elemente Kohlenstoff, Silicium und Zinn sich die metallischen Elemente: Titan, Zirkonium und Thorium anschliessen (S. 275); ferner dass der metalloïden Gruppe des Phosphors eine solche mehr metallischer Elemente: Vanadin, Niob und Tantal entspricht (S. 259). In ganz ähnlicher Beziehung stehen zu den Elementen der Schwefelgruppe die metallischen Elemente Chrom, Molybdän, Wolfram und etwas entfernter das Uran (vgl. S. 286). Die Aehnlichkeit dieser Elemente mit Schwefel, Selen und Tellur äussert sich allerdings nur in ihren Sauerstoffverbindungen der Form XO_3 und deren Abkömmlingen (vergl. auch Mangan). Chrom, Molybdän, Wolfram und Uran erscheinen ebenso wie die Elemente der Schwefelgruppe in ihren höchsten Sauerstoffverbindungen sechswerthig und bilden Säureanhydride: CrO_3, MoO_3, WO_3, UrO_3. Viele der Salze, die diesen Anhydriden entsprechen, sind den Salzen der Schwefelsäure nicht nur sehr ähnlich, sondern auch damit isomorph. So krystallisirt das Natriumsalz der Chromsäure CrO_4Na_2 wie das Glaubersalz SO_4Na_2 mit 10 Mol. Wasser; die Kaliumsalze beider Säuren bilden isomorphe Gemenge; ihre Magnesiumsalze, wie auch das der Wolframsäure, haben entsprechende Zusammensetzung: $SO_4Mg + 7H_2O$ und $CrO_4Mg + 7H_2O$. Den Säureanhydriden entsprechen die Chlorverbindungen SO_2Cl_2, CrO_2Cl_2, MoO_2Cl_2, $MoOCl_4$, $WOCl_4$ und WCl_6, die ihrem Verhalten nach einander sehr ähnlich sind.

Das wichtigste basische Oxyd des Chroms ist das Sesquioxyd Cr_2O_3, das mit Säuren Salze bildet, die den Salzen der Sesquioxyde des Eisens (Fe_2O_3), Mangans (Mn_2O_3) und Aluminiums (Al_2O_3) sehr ähnlich sind (v. S. 393).

Die sog. Chromoxydulverbindungen von der Form CrX_2, worin Chrom zweiwerthig auftritt, sind äusserst unbeständig und gehen an der Luft unter Sauerstoffaufnahme sehr leicht in die Oxydsalze über; sie ähneln hierin also den Eisenoxydulsalzen FeX_2 (s. d.).

Sauerstoffreichere Chromverbindungen wie die Chromate sind in den Salzen der Ueberchromsäure dargestellt worden, jedoch ohne dass bis jetzt sicheres über ihre Zusammensetzung bekannt geworden wäre. Aehnliches gilt für Wolfram und Molybdän (s. S. 457, 459 u. 461).

Von Molybdän und Wolfram sind Salze von Sauerstoffsäuren nicht bekannt, die den niederen Oxyden entsprechen; beide treten in ihren Verbindungen gewöhnlich sechswerthig auf. Uran, das unter den Elementen der Gruppe das höchste Atomgewicht besitzt, weicht demzufolge von den anderen Gliedern vielfach ab.

---

1. Chrom.

$Cr = 52,1.$

Chrom findet sich in der Natur vorzüglich als Chromeisenstein, eine Verbindung von Chromoxyd mit Eisenoxydul $Cr_2O_3.FeO$, die in Nordamerika, Schweden, Ungarn und besonders am Ural in grösseren Massen vorkommt. Seltener ist das aus chromsaurem Blei CrO_4Pb bestehende sog. Rothbleierz. Zur Darstellung der Chromverbindungen dient ausschliesslich Chromeisenstein, woraus zuerst durch Schmelzen mit kohlensaurem und salpetersaurem Alkali chromsaures Alkali gewonnen wird (s. S. 455).

Metallisches Chrom ist frei von Kohlenstoff und geschmolzen in grösserer Menge erst 1898 von Goldschmidt durch Anzünden einer Mischung von Chromoxyd und Aluminiumpulver erhalten worden (s. S. 415):



$$Cr_2O_3 + Al_2 = Al_2O_3 + Cr_2.$$

Es ist hellgrau, stark glänzend, zeigt an Bruchflächen grosse Krystallisation; es ist sehr hart, äusserst schwer schmelzbar und sehr luftbeständig. Nach W. Hittorf verhält sich Chrom bei gewöhnlicher Temperatur wie ein edles Metall, insofern es elektromotorisch inaktiv ist und in der Spannungsreihe seinen Platz neben Platin

einnimmt. Bei 0^0 ist Salzsäure ohne Wirkung darauf; macht man es zur Anode, so löst es sich in der Säure als Chromsäure auf. Bei etwas höherer Temperatur zersetzt Chrom Salzsäure unter Wasserstoffentwicklung; es stellt sich nun elektromotorisch hinter Zink (vgl. S. 305). Dabei geht es als Chromchlorür $CrCl_2$ in Lösung.

Chrom bildet vier Reihen von Verbindungen: Oxydul-(Chromo-)Verbindungen CrX_2, Oxyd-(Chromi-)Verbindungen CrX_3, solche der Chromsäure, die Chromate, und der Ueberchromsäure. Sie alle sind lebhaft gefärbt, daher auch der Name Chrom (von χρῶμα, Farbe).

Oxydulverbindungen des Chroms.

Die Oxydulverbindungen sind sehr unbeständig; sie gehen durch Oxydation leicht in Oxydverbindungen über. Sie entstehen ähnlich wie Eisenoxydulverbindungen, durch Reduktion der Oxydverbindungen. Wir erwähnen folgende:

Chromchlorür $CrCl_2$ durch Erhitzen von Chromchlorid $CrCl_3$ im Wasserstoffstrome oder Auflösen von Chrom in Salzsäure (s. o.) erhalten, ist ein weisses, krystallinisches Pulver, das unzersetzt flüchtig ist; seine Dampfdichte entspricht bei 1300—1600^0 einem Gemenge von Molekülen $CrCl_2$ und Cr_2Cl_4. Chromchlorür löst sich in Wasser mit blauer Farbe; die Lösung, die auch durch Reduktion von Chromchloridlösung mit Zink und Salzsäure erhalten werden kann, nimmt begierig Sauerstoff aus der Luft auf und färbt sich grün [vergl. v. d. Pfordten, Ann. Chem. **228** (1885) 113]. Alkalien fällen aus der Lösung gelbes **Chromohydroxyd** $Cr(OH)_2$ (Chromoxydulhydrat), das sich leicht oxydirt; beim Erhitzen geht es unter Entwicklung von Wasserstoff und Wasser in Chromoxyd über: $2Cr(OH)_2 = Cr_2O_3 + H_2 + H_2O$.

Oxydverbindungen des Chroms.

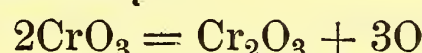
Chromchlorid $CrCl_3$ wird ähnlich wie Aluminiumchlorid durch Glühen von Chromoxyd mit Kohle oder jetzt bequemer von Chrom im Chlorstrom erhalten. Es sublimirt bei Rothglut im Chlorstrom in glänzenden, violetten Krystallblättchen, die, an der Luft erhitzt, sich in Chromoxyd verwandeln. Seine Dampfdichte entspricht bei 1200 bis 1300^0 der Formel $CrCl_3$; unter 1000^0 erfolgt die Verdampfung nur sehr langsam.

Reines Chromchlorid löst sich in Wasser nur nach sehr andauerndem Kochen auf; enthält es aber Spuren von Chromchlorür $CrCl_2$ beigemengt, so löst es sich schon bei gewöhnlicher Temperatur leicht. Aus der grünen Lösung scheiden sich beim Verdunsten grüne Krystalle von $CrCl_3 + 6H_2O$ aus, die an der Luft zerfliessen.

Die nämlichen Krystalle erhält man aus der Lösung von Chromihydroxyd $Cr(OH)_3$ in Salzsäure. Beim Trocknen zersetzen sich die Krystalle, indem sich die Oxychloride $CrCl_2(OH)$ und $CrCl(OH)_2$ bilden; schliesslich bleibt $Cr(OH)_3$ zurück.

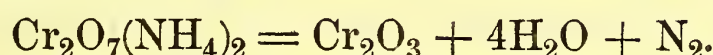
Chromihydroxyd $Cr(OH)_3$, Chromoxydhydrat, wird aus den Lösungen der Chromoxydsalze durch Ammoniak als voluminöser, blaugrauer Niederschlag gefällt. Die durch Zusatz von Kali- oder Natronlauge entstehenden grünlichen Niederschläge enthalten Alkali, das ihnen auch nicht durch kochendes Wasser entzogen werden kann. Sie lösen sich leicht in überschüssiger Kali- oder Natronlauge (sehr wenig nur in Ammoniak) zu smaragdgrünen Flüssigkeiten, woraus sie sich beim Kochen wieder abscheiden. Beim Erhitzen im Wasserstoffstrom auf 200° entsteht zuerst das Hydroxyd $CrO.OH$, ein graublaues, in verdünnter Salzsäure unlösliches Pulver.

Chromoxyd Cr_2O_3, ein grünes amorphes Pulver, entsteht auch beim Glühen von Chromtrioxyd:



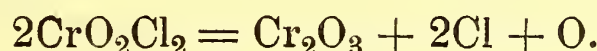
$$2CrO_3 = Cr_2O_3 + 3O$$

oder von Ammoniumdichromat:



$$Cr_2O_7(NH_4)_2 = Cr_2O_3 + 4H_2O + N_2.$$

In schwarzen hexagonalen Krystallen wird es beim Durchleiten der Dämpfe von Chromylchlorid (S. 456) durch eine glühende Röhre erhalten:



$$2CrO_2Cl_2 = Cr_2O_3 + 2Cl + O.$$

Geglühtes Chromoxyd ist in Säuren unlöslich. Mit Silikaten giebt es smaragdgrüne Schmelzflüsse; es dient daher zum Färben von Glas und Porzellan.

Ein besonders schön grün gefärbtes Chromhydroxyd, das unter dem Namen Guignet's Grün als Farbe Anwendung findet, erhält man durch Glühen eines Gemenges von Kaliumdichromat (1 Theil) mit Borsäure (3 Theile); beim Ausziehen der Masse mit Wasser, wobei borsaures Kalium gelöst wird, hinterbleibt es als grünes Pulver von der Zusammensetzung $Cr_2O(OH)_4$.

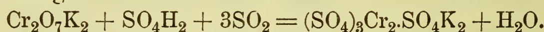
Chromoxyd ist ein vorwiegend basisches Oxyd, das mit Säuren leicht Salze bildet; indessen ist es gleich allen Sesquioxyden (vgl. S. 393) nur eine schwache Base, so dass es mit schwachen Säuren keine Salze giebt (s. S. 449). Dem entsprechend wirkt es zugleich wie eine schwache Säure und vermag mit Metallen Salze zu bilden, die sich meist von dem Hydroxyde $CrO.OH$ ableiten und den Aluminaten (s. S. 419) entsprechen. Solche Salze — Chromite — wie

$(CrO.O)_2Mg$ und $(CrO.O)_2Zn$ können durch Erhitzen von Chromoxyd mit Metalloxyden (und Bortrioxyd als Flussmittel) in Oktaëdern erhalten werden. Auch der Chromeisenstein $Cr_2O_3.FeO=(CrO.O)_2Fe$ ist ein Chromit.

Chromisulfat $(SO_4)_3Cr_2$, schwefelsaures Chromoxyd, wird durch Auflösen von Chromhydroxyd in konz. Schwefelsäure erhalten. Die anfangs grüne Lösung wird bei längerem Stehen violett und scheidet eine violette Krystallmasse ab, die durch Lösen in Wasser und Fällen mit Alkohol gereinigt werden kann; aus sehr verdünntem Alkohol krystallisirt dieses Salz in blauvioletten kleinen Oktaëdern mit 15 Mol. Wasser. Erhitzt man die wässerige Lösung des violetten Salzes, so wird sie grün, indem es in freie Säure und ein Salz zerfällt, das sich beim Eindampfen der Lösung als eine grüne amorphe, in Alkohol lösliche Masse abscheidet. Bei längerem Stehen geht die grüne Lösung wieder in die violette des neutralen Salzes über. Ganz ähnlich verhalten sich auch andere Chromoxydsalze, wie Chromnitrat und Chromalaun. In den grünen Lösungen der Chromoxydsalze ist wohl das Chrom als Bestandtheil eigenthümlicher, sog. „komplexer" Säuren vorhanden: Chromschwefelsäure, Chromsalpetersäure; es tritt nicht mehr als Jon, sondern als Bestandtheil eines solchen auf. Infolge davon geben die Salze der grünen Lösungen weder die Reaktionen der Chromoxydsalze noch die der Schwefelsäure.

Mit den Sulfaten der Alkalimetalle bildet Chromisulfat die Chromalaune (vgl. S. 421).

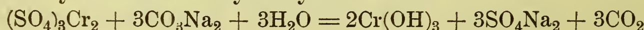
Kaliumchromalaun $(SO_4)_3Cr_2.SO_4K_2 + 24H_2O$ krystallisirt in grossen, dunkelvioletten Oktaëdern. Man erhält ihn am bequemsten durch Einleiten von Schwefeldioxyd in eine mit Schwefelsäure versetzte Lösung von Kaliumdichromat:



$$Cr_2O_7K_2 + SO_4H_2 + 3SO_2 = (SO_4)_3Cr_2.SO_4K_2 + H_2O.$$

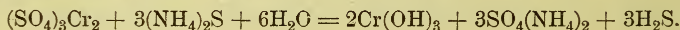
Die violette Lösung des Salzes wird bei 80° grün und giebt dann beim Verdampfen eine amorphe grüne Masse (s. o.).

Da Chromihydroxyd nur schwach basisch wirkt, so giebt es keine Salze mit schwachen Säuren, wie Kohlensäure, schwefliger Säure, Schwefelwasserstoff (vgl. Aluminium, S. 420). Kohlensaure Salze und Sulfide der Alkalien fällen daher aus den Lösungen der Chromoxydsalze Chromhydroxyd:



$$(SO_4)_3Cr_2 + 3CO_3Na_2 + 3H_2O = 2Cr(OH)_3 + 3SO_4Na_2 + 3CO_2$$

und:

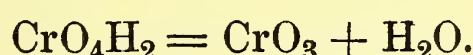


$$(SO_4)_3Cr_2 + 3(NH_4)_2S + 6H_2O = 2Cr(OH)_3 + 3SO_4(NH_4)_2 + 3H_2S.$$

Mit den Oxydulsalzen des Chroms dagegen giebt Schwefelammonium einen schwarzen Niederschlag von Chromsulfür CrS.

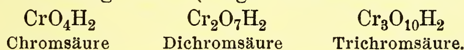
Chromsäureverbindungen.

In der Oxydationsstufe CrO_3 erscheint Chrom als Metalloïd. Die Chromsäure CrO_4H_2 entspricht der Schwefelsäure SO_4H_2, wenn sie auch nicht wie diese im freien Zustand erhalten werden kann, da sie (ähnlich wie Kohlensäure) leicht in Anhydrid und Wasser zerfällt:



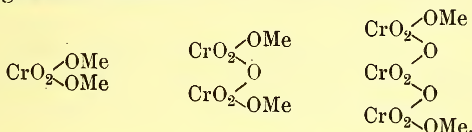
$$CrO_4H_2 = CrO_3 + H_2O.$$

Viele Salze der Chromsäure sind mit den entsprechenden Sulfaten isomorph (S. 454). Ausser den normalen Salzen giebt es noch solche, die sich von **Polychromsäuren** ableiten; die Polychromsäuren werden durch mehrere Moleküle der normalen Chromsäure unter Austritt von Wasser gebildet (vergl. Dischwefelsäure S. 222):



CrO_4H_2	$Cr_2O_7H_2$	$Cr_3O_{10}H_2$
Chromsäure	Dichromsäure	Trichromsäure.

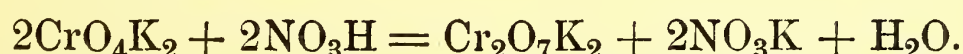
Der Bau dieser Chromate und Polychromate kann durch folgende Formeln ausgedrückt werden:



Die freien Polychromsäuren sind nicht bekannt, da sie, wie die Chromsäure selbst, sogleich in Anhydrid und Wasser zerfallen; $Cr_3O_{10}H_2 = 3CrO_3 + H_2O$.

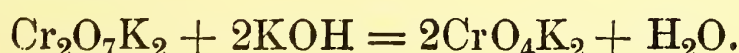
Die Polychromate werden häufig, obgleich fälschlich, saure Salze genannt; wahre saure oder primäre Salze, worin nur ein Atom Wasserstoff durch Metalle ersetzt ist (wie CrO_4KH), sind von der Chromsäure nicht bekannt.

Die meisten Chromate sind gelb, die Polychromate roth gefärbt. Die Polychromate entstehen aus den Chromaten durch Einwirkung von Säuren:



$$2CrO_4K_2 + 2NO_3H = Cr_2O_7K_2 + 2NO_3K + H_2O.$$

Andrerseits gehen die Polychromate durch Einwirkung von Alkalien in Chromate über:



$$Cr_2O_7K_2 + 2KOH = 2CrO_4K_2 + H_2O.$$

Man kann die Bildung der Polychromate in folgender Weise erklären. Die aus den Chromaten durch stärkere Säuren ausgeschiedene Chromsäure zerfällt in Wasser und Anhydrid, das sich

mit überschüssigem normalen Chromat vereinigt: $CrO_4K_2 + CrO_3 = Cr_2O_7K_2$. Bei überschüssiger Säure wird freies Anhydrid ausgeschieden.

Chromtrioxyd CrO_3, Chromsäureanhydrid (*acidum chromicum*), scheidet sich in langen, rothen, rhombischen Nadeln oder Prismen aus, wenn man zu einer starken Lösung von Kaliumdichromat Schwefelsäure fügt. Die Krystalle lösen sich in Wasser leicht; wenn sie nicht völlig schwefelsäurefrei sind, zerfliessen sie an der Luft. Beim Erhitzen werden sie schwarz, schmelzen und zersetzen sich gegen 250° in Chromoxyd und Sauerstoff:



$$2CrO_3 = Cr_2O_3 + 3O.$$

In sehr geringen Mengen verflüchtigt es sich unzersetzt und zwar schon unter seiner Schmelztemperatur. Chromtrioxyd wirkt stark oxydirend und zerstört organische Stoffe; seine Lösung kann daher nicht durch Papier filtrirt werden. Uebergiesst man die Krystalle mit starkem Alkohol, so findet Verpuffung statt; der Alkohol verbrennt und es hinterbleibt grünes Chromoxyd. Bei der Einwirkung von Säuren, z. B. Schwefelsäure, verhält sich das Trioxyd wie ein Superoxyd; unter Entweichen von Sauerstoff bildet sich ein Chromoxydsalz. Beim Erhitzen mit konzentrirter Salzsäure wird Chlor frei:

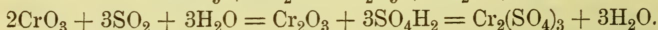


$$2CrO_3 + 12HCl = Cr_2Cl_6 + 6H_2O + 3Cl_2.$$

Reduktionsmittel wie schweflige Säure oder Schwefelwasserstoff, führen die Chromsäureverbindungen in Chromoxydverbindungen über:

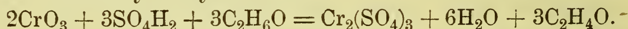


$$2CrO_3 + 3H_2S = Cr_2O_3 + 3H_2O + 3S.$$



$$2CrO_3 + 3SO_2 + 3H_2O = Cr_2O_3 + 3SO_4H_2 = Cr_2(SO_4)_3 + 3H_2O.$$

Aehnlich wirkt auf angesäuerte Chromatlösungen Aethylalkohol, der zu Aldehyd oxydirt wird:

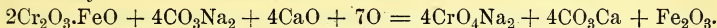


$$2CrO_3 + 3SO_4H_2 + 3C_2H_6O = Cr_2(SO_4)_3 + 6H_2O + 3C_2H_4O.$$

Kaliumchromat CrO_4K_2, gelbes chromsaures Kali des Handels, wird aus Kaliumdichromat durch Zufügen von Kalilauge erhalten. Es bildet gelbe, rhombische Krystalle, die mit Kaliumsulfat (SO_4K_2) isomorph sind; aus der Lösung beider Salze krystallisiren isomorphe Gemenge.

Neutrale Alkalichromate entstehen stets, wenn irgend eine Chromverbindung mit Alkalikarbonat und einem Oxydationsmittel (Salpeter, chlorsaurem Kalium) zusammengeschmolzen wird. Der Zusatz des Oxydationsmittels ist unnöthig, wenn der Sauerstoff der Luft hinreichend auf die Schmelze einwirken kann. Hierauf beruht das technische Verfahren zur Darstellung von Chromaten. Chromeisenstein wird unter Zusatz von Soda und Kalk in Flammenöfen ge-

röstet. Hierbei bildet sich neutrales chromsaures Natrium neben Eisenoxyd und kohlensaurem Calcium:

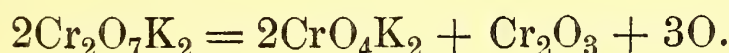


$$2Cr_2O_3.FeO + 4CO_3Na_2 + 4CaO + 7O = 4CrO_4Na_2 + 4CO_3Ca + Fe_2O_3.$$

Der Schmelze wird durch Wasser das neutrale Chromat entzogen. Aus der eingeengten und mit Schwefelsäure versetzten Lösung scheidet sich noch in der Wärme wasserfreies schwefelsaures Natrium und dann, nach weiterem Eindampfen, beim Erkalten **Natriumdichromat** $Na_2Cr_2O_7 + 2H_2O$ in rothen Krystallen ab: $2CrO_4Na_2 + SO_4H_2 = Cr_2O_7Na_2 + SO_4Na_2 + H_2O$. Aus diesem Natriumsalze werden alle anderen Chrompräparate dargestellt [vergl. Häussermann, Jahrbuch f. Chem. (1891) I, 327]. Chromat bildet sich auch, wenn man Chrom oder Chromlegirungen als Anode in alkalischem Bade anwendet.

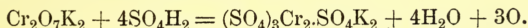
Kaliumdichromat $Cr_2O_7K_2$, gewöhnlich saures chromsaures Kali genannt, wird fabrikmässig durch Umsetzen von Natriumdichromat mit Chlorkalium dargestellt: $Na_2Cr_2O_7 + 2KCl = K_2Cr_2O_7 + 2NaCl$. Durch ihre verschiedene Löslichkeit in Wasser lassen sich Chlornatrium und Kaliumdichromat leicht von einander trennen (vgl. S. 339).

Kaliumdichromat, im Handel als rothes chromsaures Kali bezeichnet, krystallisirt in grossen, rothen, triklinischen Prismen, die in 10 Theilen Wasser mittlerer Temperatur löslich sind. Beim Erhitzen schmilzt das Salz unverändert; bei sehr hoher Temperatur zersetzt es sich in Kaliumchromat, Chromoxyd und Sauerstoff:



$$2Cr_2O_7K_2 = 2CrO_4K_2 + Cr_2O_3 + 3O.$$

Erwärmt man das Salz mit Schwefelsäure, so entweicht Sauerstoff und entsteht Kaliumchromalaun (s. S. 452):



$$Cr_2O_7K_2 + 4SO_4H_2 = (SO_4)_3Cr_2.SO_4K_2 + 4H_2O + 3O.$$

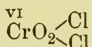
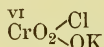
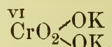
Diese Reaktion dient zur Darstellung reinen Sauerstoffs. Im Laboratorium wird die mit Schwefelsäure versetzte wässrige Lösung des Dichromats häufig als Oxydationsmittel angewandt.

Natriumchromat $CrO_4Na_2 + 10H_2O$, an der Luft zerfliessliche Krystalle, entspricht dem Glaubersalze $SO_4Na_2 + 10H_2O$. **Baryum- und Strontiumchromat** CrO_4Ba und CrO_4Sr sind in Wasser fast unlöslich (s. S. 368). **Calciumchromat** CrO_4Ca ist in Wasser schwer löslich und krystallisirt wie Gyps mit 2 Molekülen H_2O. Das leicht lösliche **Magnesiumchromat** $CrO_4Mg + 7H_2O$ entspricht dem Bittersalze $SO_4Mg + 7H_2O$.

Die chromsauren Salze der Schwermetalle sind in Wasser unlöslich und werden durch doppelte Umsetzung erhalten.

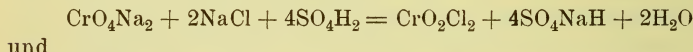
Bleichromat CrO_4Pb gewinnt man durch Fällen löslicher Bleisalze mit Kaliumchromat als gelbes, amorphes Pulver. Es dient als Farbe — Chromgelb. Es schmilzt unzersetzt und erstarrt wieder zu einer braunen, strahlig krystallinischen Masse. In der Glühhitze oxydirt es alle Kohlenstoffverbindungen zu Kohlensäure; es wird daher bei der Elementaranalyse organischer Körper verwendet. In der Natur kommt es als Rothbleierz vor.

Chloride der Chromsäure. Die Chromsäure bildet Chloride wie die Schwefelsäure (S. 224). Dem Sulfurylchlorid SO_2Cl_2 entspricht das Chromylchlorid CrO_2Cl_2; dem ersten Chloride der Schwefelsäure $SO_2{<}^{Cl}_{OH}$, der Chlorschwefelsäure, das Salz $CrO_2{<}^{Cl}_{OK}$:

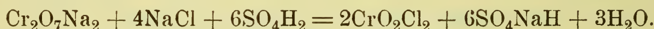
$$\overset{VI}{Cr}O_2{<}^{Cl}_{Cl} \qquad \overset{VI}{Cr}O_2{<}^{Cl}_{OK} \qquad \overset{VI}{Cr}O_2{<}^{OK}_{OK}.$$

Chromylchlorid CrO_2Cl_2, Chromoxychlorid, entsteht beim Erwärmen eines Gemenges von Alkalimonochromat oder -dichromat und Kochsalz mit Schwefelsäure:



$$CrO_4Na_2 + 2NaCl + 4SO_4H_2 = CrO_2Cl_2 + 4SO_4NaH + 2H_2O$$

und

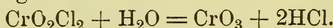


$$Cr_2O_7Na_2 + 4NaCl + 6SO_4H_2 = 2CrO_2Cl_2 + 6SO_4NaH + 3H_2O.$$

Das zugleich entstehende Wasser muss durch überschüssige Schwefelsäure gebunden werden.

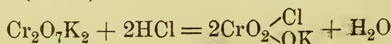
Zur Darstellung von Chromylchlorid schmilzt man zunächst Kochsalz (10 Th.) mit Kaliumdichromat (12 Th.) oder Kaliummonochromat (17 Th.) zusammen. Die gelbbraune Schmelze wird in grobe Stücke zerschlagen und in einem Kolben, der mit einer Vorlage verbunden ist, mit wasserfreier oder schwach rauchender Schwefelsäure (30 Th.) übergossen. Bei gelindem Erwärmen destillirt dann das Chromylchlorid über, das durch nochmalige Destillation gereinigt wird.

Chromylchlorid bildet eine blutrothe, durchsichtige, bewegliche Flüssigkeit vom spezif. Gewicht 1,91 bei 25°, die an der Luft stark raucht. Es siedet bei 116—118°. Die Dampfdichte entspricht der Molekularformel CrO_2Cl_2. Mit Wasser zersetzt es sich rasch nach der Gleichung:



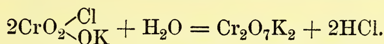
$$CrO_2Cl_2 + H_2O = CrO_3 + 2HCl.$$

Chlorchromsäure $CrO_2{<}^{Cl}_{OH}$ (s. oben) ist nur in ihren Salzen beständig. Ihr Kaliumsalz entsteht durch kurzes Erwärmen von Kaliumdichromat (3 Th.) mit starker Salzsäure (4 Th.):



$$Cr_2O_7K_2 + 2HCl = 2CrO_2{<}^{Cl}_{OK} + H_2O$$

und scheidet sich beim Erkalten der Lösung in gelbrothen flachen Nadeln ab. Beim Erhitzen schmilzt es unter Entwicklung von Chlor. Durch Wasser wird es in Salzsäure und Kaliumdichromat zerlegt:



$$2CrO_2{<}^{Cl}_{OK} + H_2O = Cr_2O_7K_2 + 2HCl.$$

Bromide und Jodide der Chromsäure sind nicht bekannt. Dagegen entsteht bei Destillation eines Gemenges von Bleichromat und Fluorcalcium mit konz. Schwefelsäure in Blei- oder Platingefässen **Chromylfluorid** CrO_2Fl_2, eine rothe sehr flüchtige Flüssigkeit, die sich mit Wasser sofort zu Chromsäure und Fluorwasserstoff zersetzt. Glas wird davon geätzt. Es wurde früher für Chromhexafluorid $CrFl_6$ gehalten.

Sehr kennzeichnend für Chromsäure ist die Blaufärbung, die sie in wässriger Lösung mit Wasserstoffsuperoxyd giebt. Man fügt zu wässrigem Chromtrioxyd oder der angesäuerten Lösung eines Chromats wässriges Wasserstoffsuperoxyd. Hierdurch färbt sich die zuvor gelbrothe Lösung dunkelblau; wird sie mit Aether geschüttelt, so nimmt dieser die blaue Verbindung auf. Nach O. F. Wiede [vergl. Berl. **31** (1898), 516] ist darin das **Anhydrid** der **Ueberchromsäure** Cr_2O_9 neben Wasserstoffsuperoxyd enthalten. Wiede ist es auch gelungen, Alkalisalze der Ueberchromsäure, allerdings nur verbunden mit Wasserstoffsuperoxyd darzustellen; diesen leicht zersetzlichen, dunkel violetten Salzen kommt nach ihm die Formel $CrO_4.OMe + H_2O_2$ zu; hiernach der hypothetischen Ueberchromsäure selbst die folgende: $CrO_4.OH$. Die Salze gehen unter Sauerstoffentwicklung leicht in Dichromate über. — Mit Silbernitratlösung geben die wässerigen Lösungen der chromsauren Salze einen braunrothen Niederschlag von chromsaurem Silber CrO_4Ag_2, der sich in Ammoniak und in Mineralsäuren leicht löst.

---

2. Molybdän.

$Mo = 96{,}0.$

Molybdän findet sich in der Natur ziemlich selten, hauptsächlich als Molybdänglanz (Schwefelmolybdän MoS_2) und als Gelbbleierz (molybdänsaures Blei MoO_4Pb). Aus dem bis dahin mit Graphit verwechselten Molybdänglanz stellte Scheele 1778 Molybdänsäureanhydrid dar. Freies Molybdän (Hjelm 1790) wird durch Glühen der Chloride oder der Oxyde im Wasserstoffstrom als silberweisses Metall vom spezif. Gewicht 8,6—9 erhalten. Es ist schwerer schmelzbar als Platin, dehnbar und polirbar wie Eisen; wie dieses nimmt es bei 1500° Kohlenstoff auf und wird so hart, dass es Glas ritzt. An der Luft geglüht, oxydirt es sich zu Molybdäntrioxyd. In konz. Schwefelsäure und in Salpetersäure ist es

löslich; durch Salpetersäure wird es zum Theil in unlösliches Molybdäntrioxyd MoO_3 verwandelt.

Molybdän bildet Verbindungen der verschiedensten Formen, so dass es als zwei-, drei-, vier- u. s. f. bis achtwerthig erscheint. In dem Chloride $MoCl_5$, dessen Dampfdichte bestimmt ist, wirkt es sicher fünfwerthig. In seiner beständigsten Sauerstoffverbindung MoO_3 erscheint Molybdän sechswerthig, in dem gleichfalls sehr beständigen Schwefelmolybdän MoS_2 vierwerthig; doch ist uns weder über den chemischen Bau noch über die Molekulargrösse dieser Verbindungen Sicheres bekannt. Hier sollen nur die wichtigsten der zahlreichen Molybdänverbindungen erwähnt werden.

Molybdändichlorid $MoCl_2$ aus dem Trichloride $MoCl_3$ beim Erhitzen im Kohlensäurestrom (neben $MoCl_4$) entstehend, bildet ein hellgelbes, nicht flüchtiges Pulver. Durch konz. Kalilauge wird es in das Hydrat $Mo(OH)_2$, ein schwarzes Pulver, verwandelt.

Die Molekularformel dieses Chlorids (und ebenso die des entsprechenden Bromids) ist wahrscheinlich die dreifache, Mo_3Cl_6, da es durch verdünnte Alkalien in ein Chloromolybdänhydroxyd von der Zusammensetzung $Cl_4Mo_3(OH)_2$ verwandelt wird. Dieses Chlorohydroxyd verhält sich wie eine zweisäurige Base mit dem Radikale $[Mo_3Cl_4]^{II}$. Mit starken Halogenwasserstoffsäuren liefert es Salze der Formel $[Mo_3Cl_4]R_2$, worin nur die beiden Halogenatome R durch Silbernitrat nachweisbar sind. Aus dem Chlorid $[Mo_3Cl_4]Cl_2$ werden durch Silbernitrat also nur 2 Atome Chlor als Chlorsilber abgeschieden. Andrerseits ist das Chloromolybdänhydroxyd (ein lichtgelbes, amorphes Pulver) auch eine schwache Säure; es löst sich unzersetzt in verdünnten Alkalien und wird aus den gelben Lösungen durch schwache Säuren wieder gefällt.

Aehnlich wie das Radikal (Mo_3Cl_4) verhalten sich die später zu besprechenden Eisencyanradikale der Formel $(Fe(CN)_6)$ und viele andere Halogen-haltige Radikale, die sich von Kobalt, Chrom, von Platinmetallen herleiten. In den Verbindungen dieser Radikale sind die Halogene, die dem Radikal angehören, gegenüber den Reagentien sozusagen verhüllt, maskirt, durch die wir sie in ihren Wasserstoffverbindungen und deren Abkömmlingen nachzuweisen gewöhnt sind. Das gleiche gilt aber auch von den anderen Bestandtheilen des Radikals, also vom Molybdän in (Mo_3Cl_4), vom Eisen in $(Fe(CN)_6)$ u. s. w. Auch diese sind durch die Reaktionen, durch die wir sie sonst in ihren Lösungen auffinden können, nicht mehr zu erkennen, sobald sie einem solchen Radikale angehören. Wir kommen auf diese Verhältnisse und ihre Erklärung durch die Theorie der elektrolytischen Dissoziation bei den Eisencyanverbindungen nochmals zurück (s. S. 483).

Molybdäntrichlorid $MoCl_3$ entsteht durch mässiges Erhitzen (bei 250^0) von Molybdänpentachlorid $MoCl_5$ im Wasserstoff- oder Kohlensäure-Strom. Ein rothbraunes, rothem Phosphor ähnelndes Pulver, das bei starkem Erhitzen einen dunkelblauen Dampf bildet. In konz. Schwefelsäure löst es sich mit schön blauer, beim Erhitzen mit smaragdgrüner Farbe. Durch Kalilauge wird es in das Hydrat $Mo(OH)_3$ verwandelt. Beim Glühen des Hydrates entsteht das schwarze Sesquioxyd Mo_2O_3. Beim stärkeren Erhitzen des Trichlorides im Kohlensäurestrom hinterbleibt Molybdändichlorid und es sublimirt:

Molybdäntetrachlorid $MoCl_4$, ein braunes, krystallinisches Pulver, das beim Verdampfen in Pentachlorid $MoCl_5$ und Trichlorid $MoCl_3$ zu zerfallen scheint.

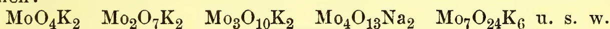
Molybdändisulfid MoS_2, wird durch Glühen des Trisulfides MoS_3 (s. u.) bei Luftabschluss als glänzend schwarzes Pulver erhalten; es findet sich als *Molybdänglanz* in hexagonalen, graphitähnlichen Krystallen vom spezif. Gewicht 4,6.

Molybdänpentachlorid $MoCl_5$ wird durch Erhitzen von Molybdänglanz oder von Molybdän in luftfreiem trockenen Chlorgas erhalten. Es bildet eine metallglänzende, schwarze krystallinische Masse, die bei 194° schmilzt und bei 268° destillirt; die Dampfdichte entspricht der Molekularformel $MoCl_5$. Es raucht und zerfliesst an der Luft und löst sich in Wasser unter Zischen mit brauner Farbe auf. In absolutem Alkohol und Aether löst es sich mit dunkelgrüner Farbe.

Das **Hexachlorid** $MoCl_6$ ist nicht bekannt, wohl aber die Oxychloride $MoOCl_4$ und MoO_2Cl_2.

Die Bromide des Molybdäns sind den Chloriden ähnlich.

Molybdäntrioxyd MoO_3, Molybdänsäureanhydrid, wird durch Rösten von metallischem Molybdän oder von Schwefelmolybdän an der Luft erhalten und bildet eine weisse, amorphe Masse, die beim Erhitzen sich gelb färbt, in der Rothgluth schmilzt und dann in glänzenden rhombischen Tafeln und Nadeln sublimirt. In Wasser und Säuren ist es unlöslich; es löst sich aber leicht in den Alkalien und Ammoniak. Schmilzt man das Anhydrid mit den Hydroxyden oder den Karbonaten der Alkalimetalle, so erhält man Salze, die sich theils von der normalen Säure MoO_4H_2, theils von Polysäuren ableiten, die den Polychromsäuren entsprechen:


MoO_4K_2 $Mo_2O_7K_2$ $Mo_3O_{10}K_2$ $Mo_4O_{13}Na_2$ $Mo_7O_{24}K_6$ u. s. w.

Das Ammoniumsalz $MoO_4(NH_4)_2$ wird durch Auflösen des Anhydrides in konzentrirter Ammoniaklösung erhalten und dient im Laboratorium als Reagens auf Phosphorsäure. Es scheidet sich in Krystallen aus, wenn man der Lösung Alkohol zufügt; beim Verdampfen der Lösung krystallisirt dagegen das Salz $Mo_7O_{24}(NH_4)_6 + 4H_2O$. Beim Erhitzen zersetzen sich beide Salze unter Rücklassung von Molybdänsäureanhydrid. Aus Lösungen der Alkalimolybdate in Salpetersäure scheidet sich allmählich ein Hydrat $MoO(OH)_4$ als gelber krystallinischer, in Wasser wenig löslicher Niederschlag ab. Beim Trocknen verliert er Wasser und geht in das normale Hydrat, die **Molybdänsäure** MoO_4H_2 über.

Lässt man auf Lösungen der Molybdänsäure Reduktionsmittel (wie Zink, Zinnchlorür, Schwefeldioxyd) einwirken, so färben sie sich in Folge der Bildung verschiedener niederer Oxyde erst blau, dann grün, braunroth und zuletzt braun. Das erste, blaugefärbte Reduktionsprodukt entsteht auch durch Erwärmen von Molybdänsäurelösung mit metallischem Molybdän und hat die Zusammensetzung Mo_3O_8 $(= 2MoO_3.MoO_2)$. Die letzte Reduktionsstufe bei der Einwirkung von Zinn und Salzsäure ist das Molybdänsesquioxyd Mo_2O_3, dessen Verbindungen meist gelb gefärbt sind.

Durch Kaliumpermanganatlösung werden alle niederen Oxydationsstufen wieder zu Molybdänsäureanhydrid MoO_3 oxydirt.

Durch Wasserstoffsuperoxyd werden Molybdänsäure und molybdäns. Salze in sauerstoffreichere Verbindungen übergeführt, die man bisher von einer Per- oder Uebermolybdänsäure MoO_4H ableitete. Neuere Untersuchungen haben ergeben, dass ihr Sauerstoffgehalt wechselt und eine Zurückführung auf eine gemeinsame Stammform nicht gestattet; man glaubt, dass sie ähnlich wie Ozon und wie Wasserstoffsuperoxyd mit einander verbundene Sauerstoffatome $= O_2$ enthalten und bezeichnet sie

desshalb neuerdings als Ozomolybdate (vergl. Muthmann u. Nagel, Berl. Ber. **31** (1898) 1836).

Wie durch Vereinigung mehrerer Moleküle Molybdänsäure unter Wasseraustritt sich die Polymolydänsäuren (s. o.) bilden, so vermag auch Molybdänsäure mit Phosphorsäure und Arsensäure zu ähnlichen Polysäuren zusammenzutreten, z. B. $PO_4H_3.11MoO_3$. Derartige Säuren nennt man neuerdings komplexe Säuren (s. S. 452). **Phosphormolybdänsäuren** zeichnen sich dadurch aus, dass sie mit den Metallen der Kaliumgruppe, mit Ammoniak, mit Thallium und mit organischen Basen gelbe Salze bilden, die in Wasser und in verdünnten Säuren schwer löslich sind. Mit Natrium und Lithiumsalzen entstehen solche Niederschläge nicht. Fügt man zu der salpetersauren Lösung von Ammoniummolybdat eine phosphorsäurehaltige Lösung, so erhält man einen gelben krystallinischen Niederschlag des Ammoniumsalzes $11MoO_3.PO_4(NH_4)_3 + 6H_2O$, was zur Auffindung und Abscheidung der Phosphorsäure dienen kann.

Molybdäntrisulfid MoS_3 wird aus angesäuerten Lösungen der Molybdänsalze durch Schwefelwasserstoff als brauner Niederschlag gefällt. Es löst sich in den Schwefelalkalien zu Sulfosalzen. Bei Luftabschluss geglüht, verwandelt es sich in schwarzes Molybdändisulfid MoS_2, das in der Natur als Molybdänglanz vorkommt.

Ausser diesen Molybdänsäureverbindungen, worin Molybdän 6-werthig wirkt, giebt es bemerkenswerther Weise noch ein **Molybdäntetrasulfid** MoS_4, wovon sich die **Persulfomolybdänsäure** MoS_5H_2 und deren Salze, wie Kaliumpersulfomolybdat MoS_5K_2 und MoS_5KH ableiten.

---

3. Wolfram.

W = 184.

Wolfram findet sich in der Natur in Form wolframsaurer Salze: als Wolfram (wolframsaures Eisen WO_4Fe), als Scheelit oder Tungstein (wolframsaures Calcium WO_4Ca), als Scheelbleierz (woframsaures Blei WO_4Pb). In Frankreich wird es Tungstène genannt.

Metallisches Wolfram wird, ähnlich wie Molybdän, durch Glühen seiner Oxyde oder Chloride im Wasserstoffstrom in Form eines schwarzen Pulvers oder in stahlgrauen Krystallblättchen vom spezif. Gewicht 19 erhalten. Es ist sehr hart und sehr schwer schmelzbar. Beim Glühen an der Luft wird es zu Wolframtrioxyd oxydirt.

Aehnlich wie Molybdän bildet das Wolfram folgende Chloride: WCl_2, WCl_4, WCl_5 und WCl_6.

Das **Pentachlorid** WCl_5 entsteht bei der Destillation von WCl_6 im Wasserstoff- oder Kohlensäure-Strom und bildet glänzend schwarze, nadelförmige Krystalle. Es schmilzt bei 248° und siedet bei 275°, einen grünlichgelben Dampf bildend; Dampfdichte 360 ($WCl_5 = 361,25$; $O_2 = 32$). Mit Wasser bildet es eine olivengrüne Lösung und ein blaues Oxyd W_2O_5; in Schwefelkohlenstoff löst es sich mit tiefblauer Farbe.

Das **Hexachlorid** WCl_6, durch Glühen von metallischem Wolfram oder eines Gemenges von Wolfram-Mineral mit Kohle im Chlorstrom erhalten, bildet eine schwarzviolette krystallinische Masse, die bei 275° schmilzt und bei 346° siedet; die Dampfdichte entspricht der Formel WCl_6. In Schwefelkohlenstoff, CS_2, löst es sich mit braunrother Farbe, mit Wasser

zersetzt es sich zu Wolframtrioxyd WO_3. Bei stärkerem Erhitzen, z. Th. im Wasserstoffstrome, entstehen daraus die anderen Chloride.

Das Oxychlorid WCl_4O bildet rothe Krystalle, schmilzt bei 210° und siedet bei 229°; seine Dampfdichte beträgt 340 ($WCl_4O = 341{,}8$). Das Dioxychlorid WCl_2O_2 sublimirt in hellgelben, glänzenden Blättchen. Sie entstehen aus den Chloriden durch Wasser.

Wolframsäure-anhydrid WO_3 wird aus heissen Lösungen wolframsaurer Salze durch Salpetersäure als gelber Niederschlag gefällt, der in Säuren unlöslich ist, in Kali- und Natronlauge aber sich leicht löst. Aus der kalten Lösung der Wolframate wird dagegen Wolframsäure $WO(OH)_4$ gefällt, die beim Stehen über Schwefelsäure in $WO_2(OH)_2$, bei 100° in eine Diwolframsäure $W_2O_7H_2 = W_2O_5(OH)_2$ übergeht.

Bei der Reduktion mit Zink wird die salzsaure Lösung der Wolframsäure zunächst blau (Bildung von W_2O_5), alsdann braun gefärbt, wobei das Salz des Dioxydes WO_2 gebildet wird, das durch Kaliumpermanganat wieder zu Wolframsäure oxydirt werden kann.

Die Salze der Wolframsäure entsprechen denen der Molybdänsäure; sie leiten sich entweder von der normalen Wolframsäure oder von Polysäuren ab. Das normale Natriumsalz $WO_4Na_2 + 2H_2O$ und das sog. metawolframsaure Natrium $W_4O_{13}Na_2 + 10H_2O$ finden technische Anwendung; die mit ihren Lösungen getränkten Zeuge entflammen nicht, sondern verglimmen nur langsam.

Gegen Wasserstoffsuperoxyd verhalten sich Wolframsäure und ihre Salze ähnlich wie Molybdänsäure (s. o.).

Durch Reduktion der Alkali-Wolframate (beim Schmelzen mit Zinn u. s. w.) entstehen eigenthümliche Verbindungen, wie $K_2W_4O_{12}$ oder $Na_x(WO_3)_y$, die verschiedenartig gefärbt und metallglänzend sind und als Wolframbronzen Anwendung finden.

Mit Phosphorsäure und Arsensäure bildet die Wolframsäure Doppelsäuren, die den entsprechenden Molybdänsäureverbindungen gleichen.

Metallisches Wolfram wird zur Bereitung von Woframstahl verwendet; eine geringe Menge Wolfram erhöht die Härte des Stahles beträchtlich. Es wurde zuerst 1783 durch J. und F. d'Elhujar dargestellt.

---

4. Uran.

$U = 239{,}5$.

Uran kommt in der Natur hauptsächlich als Uranpecherz vor, eine Verbindung von Uranoxyd und Uranoxydul $UO_2.2UO_3 = U_3O_8$.

Metallisches Uran, 1840 zuerst von Péligot durch Erhitzen von Uranchlorür mit Natrium erhalten, ist silberweiss und besitzt das spezif. Gewicht 18,7. Beim Erhitzen an der Luft verbrennt es zu Uranoxydoxydul. Seine spez. Wärme beträgt 0,0267, seine Atomwärme daher 6,6. Es schmilzt gegen 1500°.

Uran bildet wesentlich zwei Reihen von Verbindungen. In der einen Reihe ist das Uran 4-werthig UX_4; diese Oxydul- oder Urano-Verbindungen sind wenig beständig und oxydiren sich leicht zu Verbindungen des 6-werthigen Urans. Uranoxydul ist basischer Natur und bildet Salze nur mit Säuren.

Die Verbindungen des 6-werthigen Urans heissen Oxydverbindungen. Das Oxyd UO_3 und das Hydroxyd $UO_2(OH)_2$ verhalten sich

zwar vorherrschend wie Basen, vermögen aber auch mit Basen Salze zu bilden, die Uranate genannt werden. In den mit Säuren gebildeten Salzen, wie $UO_2(NO_3)_2$ und $UO_2.SO_4$, spielt die Gruppe UO_2 die Rolle eines zweiwerthigen Radikals; sie wird Uranyl genannt; ihre Salze heissen auch Uranylsalze; man kann sie auch als basische Salze auffassen.

Oxydulverbindungen des Urans.

Uranchlorür UCl_4 wird durch Erhitzen von metallischem Uran in Chlorgas, oder von Uranoxydul in Chlorwasserstoff erhalten. Es besteht aus metallglänzenden, dunkelgrünen Oktaëdern, verflüchtigt sich in der Rothglühhitze und bildet einen rothen Dampf, dessen Dichte der Formel UCl_4 entspricht. Es zerfliesst an der Luft und löst sich in Wasser mit Zischen; beim Verdampfen der Lösung hinterbleibt Uranhydroxydul.

Uranoxydul UO_2 entsteht beim Glühen der anderen Oxyde in Wasserstoff; es ist ein schwarzes Pulver, das beim Erhitzen an der Luft in Oxydoxydul $UO_2.2UO_3$ übergeht.

In Salzsäure und konzentrirter Schwefelsäure löst sich Uranoxydul zu grün gefärbten Salzen. Uranosulfat $(SO_4)_2U + 8H_2O$ bildet grüne Krystalle. Die Alkalien fällen aus den Salzen Uranhydroxydul $U(OH)_4$ als einen hellgrünen voluminösen Niederschlag, der sich an der Luft bräunt. Die Lösungen der Uranoxydulsalze sind durch ein höchst auffälliges Absorptionsspektrum gekennzeichnet.

Verbindungen des sechswerthigen Urans.

Uranhexachlorid UCl_6 konnte nicht erhalten werden, dagegen kennt man das Oxychlorid UO_2Cl_2 (Uranylchlorid). Es wird durch Erhitzen von Uranoxyd in trocknem Chlorgas oder durch Eindampfen von Uranylnitrat mit Salzsäure als eine gelbe krystallinische Masse erhalten, die an der Luft zerfliesst.

Uranoxyd UO_3, oder Uranyloxyd $UO_2.O$, ein gelbes Pulver, entsteht beim Erhitzen von Uranylnitrat auf 250^0. Erwärmt man es mit Salpetersäure, so geht es in Uranylhydrat oder Uransäure $UO_2(OH)_2$ über, eine gleichfalls gelb gefärbte Verbindung.

Uranylnitrat $UO_2(NO_3)_2$ wird durch Auflösen von Oxydul oder Oxyd oder einfacher von Uranpecherz in Salpetersäure erhalten. Es krystallisirt mit $6H_2O$ in grossen grüngelben Prismen, die in Wasser und Alkohol leicht löslich sind. Fügt man zu der Lösung Schwefelsäure, so krystallisirt beim Verdunsten Uranylsulfat $UO_2SO_4 + 6H_2O$ in zitronengelben Nadeln.

Fügt man zu den Lösungen der Uranylsalze Kali- oder Natronlauge, so erhält man gelbe wasserhaltige Niederschläge der **Uranate** $U_2O_7K_2$ und $U_2O_7Na_2$, die in Säuren löslich sind. Das Natriumsalz ist als Urangelb im Handel; es dient auch zum Färben von Glas (Uranglas) und Porzellan. Krystallisirt gewinnt man die Uranate durch Glühen von Uranylchlorid mit Chloralkalien bei Gegenwart von Chlorammonium. Durch entstehenden Wasserstoff werden die Uranoxydverbindungen zu Oxydulverbindungen reduzirt.

Das sog. Uranoxydoxydul, das Uranpecherz, das auch durch Glühen der anderen Oxyde an der Luft erhalten wird, ist als Uranat des Uranoxyduls aufzufassen: $2UO_3.UO_2 = (\overset{VI}{U}O_2.O_2)_2\overset{IV}{U}$.

Viele Uransalze zeigen eine prachtvolle Fluoreszenz. Uranoxyd färbt Glasflüsse grüngelb (Uranglas), Uranoxydul UO_2 Glasflüsse und Porzellan schwarz.

Ausser diesen Verbindungen, worin es 4- und 6-werthig erscheint, bildet Uran, gleich Molybdän und Wolfram, auch ein **Pentachlorid** UCl_5. Es entsteht beim Ueberleiten von Chlorgas über ein mässig erhitztes Gemenge von Kohle und einem der Uranoxyde. Dunkle Nadeln, die im auffallenden Licht metallgrün, im durchfallenden aber rubinroth erscheinen. An der Luft zerfliesst es zu einer gelblich grünen Flüssigkeit. Beim Erhitzen zerfällt es allmählich in Uranchlorür und Chlor (bei 120—235°).

Ferner ist noch ein Tetroxyd UO_4 erhalten worden, das ähnlich dem Trioxyd UO_3, mit Basen Salze bildet, und dem Molybdäntetrasulfid MoS_4 (S. 460) entspricht.

Mangan.

Mn = 55,0.

Durch sein Atomgewicht verhält sich Mangan zu den Elementen der Chlorgruppe ähnlich wie Chrom zu denen der Schwefelgruppe, was sich in seiner höchsten Oxydationsstufe auch deutlich äussert. Die Uebermangansäure MnO_4H und ihr Anhydrid Mn_2O_7 entsprechen der Ueberchlor- und Ueberjodsäure, ClO_4H und JO_4H, und ihren Anhydriden Cl_2O_7 und J_2O_7. Die Salze der Uebermangansäure ähneln denen der Ueberchlorsäure und sind grösstentheils damit isomorph. In diesen Verbindungen erscheint Mangan, wie die Halogene in ihrer höchsten Verbindungsstufe, als siebenwerthig. Hierauf beschränkt sich indessen die Aehnlichkeit zwischen Mangan und den Halogenen. In seinen übrigen Verbindungen gleicht Mangan den in derselben Horizontalreihe des periodischen Systems stehenden Elementen, namentlich Chrom und Eisen (vgl. S. 471). Gleich diesen beiden Elementen bildet es Verbindungen der Formen MO $(M(OH)_2,MX_2)$, M_2O_3 $(M(OH)_3,MX_3)$ und MO_3 (MO_4H_2).

1) In den Oxydul- oder Mangano-Verbindungen MnX_2 erscheint Mangan zweiwerthig. Die Manganosalze sind beständiger als die anderen; zu ihnen gehören die gewöhnlichsten Salze des Mangans. Sie sind den Oxydulsalzen des Eisens und Chroms und den Salzen der Metalle der Magnesiumgruppe (S. 371) sehr ähnlich und meistens damit isomorph.

2) Die Oxyd- oder Mangani-Verbindungen, MnX_3, gleichen den Oxydverbindungen des Eisens, Chroms und Aluminiums und sind mit ihnen isomorph; indessen sind sie weniger beständig und werden leicht zu Manganoxydulsalzen reduzirt.

3) Die Verbindungen der Mangansäure, $MnO_4H_2 = MnO_2(OH)_2$, worin Mangan sechswerthig erscheint, entsprechen den Verbindungen der Eisensäure FeO_4H_2 und Chromsäure CrO_4H_2, mithin auch denen der Schwefelsäure SO_4H_2.

4) Ausserdem bildet das Mangan auch noch Verbindungen, die auf die Form M_2O_7 zurückzuführen sind: die Permanganate, die der Formel nach den Persulfaten entsprechen (s. S. 351). Das Mangan erscheint darin siebenwerthig, doch wissen wir über ihren chemischen Bau nichts sicheres, also auch nicht, ob er dem der Persulfate entspricht (vergl. S. 222).

Bei Mangan ist es ganz besonders auffällig, wie ein Element je nach der Verbindungsform, worin es auftritt, bald diesem, bald jenem anderen Elemente ähnlich wirken kann (vergl. S. 393). In der Oxydulstufe zeigt sich Mangan, gleich den Elementen der Magnesiumgruppe, ziemlich stark basisch, was sich in der Sesquioxydgruppe schon bedeutend abschwächt. Das sechswerthige Mangan ähnelt bereits einem Metalloïd und nähert sich in der Mangansäure dem Schwefel. Bei noch weiterer Aufnahme von Sauerstoff endlich erlangt Mangan (in der Uebermangansäure) ein ausgesprochen metalloïdes Gepräge; es gleicht jetzt den Halogenen. Aehnlich verhalten sich, wie wir gesehen haben, auch andere Metalle, namentlich Chrom und Eisen; auch Osmium gleicht im Osmiumtetroxyd OsO_4 den Halogenen.

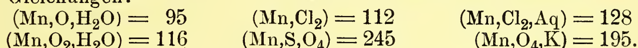
Andrerseits werden Metalloïde und schwach basische Metalle durch Vereinigung mit Wasserstoff oder Kohlenwasserstoffresten (CH_3, C_2H_5) stark basisch. Die einwerthigen Gruppen NH_4 (Ammonium), $P(CH_3)_4$ (Tetramethylphosphonium), $S(C_2H_5)_3$ (Triaethylsulfin), $Sn(C_2H_5)_3$ (Zinntriaethyl) u. s. w. gleichen den Alkalimetallen; ihre Hydroxyde $P(CH_3)_4.OH$, $S(C_2H_5)_3.OH$, $Sn(C_2H_5)_3.OH$, u. s. w. wirken wie die alkalischen Hydroxyde KOH und NaOH.

Mangan ist in der Natur sehr verbreitet. Gediegen findet es sich in Meteoriten. Seine wichtigsten Erze sind: Braunstein oder Pyrolusit MnO_2, Hausmannit Mn_3O_4, Braunit Mn_2O_3, Manganit $Mn_2O_3.H_2O$ und Manganspath CO_3Mn.

Metallisches Mangan wird durch Glühen der Oxyde mit Aluminiumpulver erhalten (siehe S. 415). Es ist grauweiss, sehr hart und schwer schmelzbar (bei ung. 1900^0); bei einer nur wenig

über seinem Schmelzpunkte liegenden Temperatur verflüchtigt es sich. Spezif. Gewicht 7,2 bis 8. An feuchter Luft oxydirt es sich leicht. Es zersetzt kochendes Wasser und bildet beim Auflösen in Säuren Manganoxydulsalze.

Die Bildungswärme der wichtigsten Manganverbindungen entspricht den Gleichungen:



$(Mn,O,H_2O) = 95$	$(Mn,Cl_2) = 112$	$(Mn,Cl_2,Aq) = 128$
$(Mn,O_2,H_2O) = 116$	$(Mn,S,O_4) = 245$	$(Mn,O_4,K) = 195.$

Oxydulverbindungen des Mangans.

Manganoxydul MnO entsteht beim Glühen von Mangankarbonat unter Ausschluss von Luft, und beim Erhitzen aller Oxyde des Mangans in Wasserstoff. Es ist ein grünliches amorphes Pulver, das an der Luft leicht in Oxydoxydul Mn_3O_4 übergeht.

Manganohydroxyd $Mn(OH)_2$, Manganoxydulhydrat, wird aus den luftfreien Lösungen der Oxydulsalze durch Alkalien als voluminöser weisser Niederschlag gefällt, der sich an der Luft rasch zu braunem Manganihydroxyd $Mn_2(OH)_6$ oxydirt.

Die Oxydulsalze des Mangans werden durch Auflösen von Mangan oder seinen Oxyden in Säuren erhalten; sie sind gewöhnlich blassroth gefärbt.

Manganchlorür $MnCl_2$ krystallisirt mit $4H_2O$ in röthlichen Tafeln. Beim Erhitzen zersetzt es sich unter Abgabe von Salzsäure und Wasser. Wasserfreies Manganchlorür wird durch Erhitzen des Doppelsalzes $MnCl_2.2NH_4Cl + H_2O$ (vgl. Chlormagnesium) oder durch Erhitzen der Manganoxyde in Chlorwasserstoff erhalten; es ist eine krystallinische Masse, die an der Luft zerfliesst.

Manganosulfat SO_4Mn, schwefelsaures Manganoxydul, krystallisirt unter 6^0 mit $7H_2O$ (wie Magnesium- und Ferrosulfat), bei gewöhnlicher Temperatur aber mit $5H_2O$ (wie Kuprisulfat); über 25^0 mit $4H_2O$; beim Trocknen hinterbleibt das Salz $MnSO_4 + H_2O$; das letzte Molekül Wasser entweicht erst bei 280^0. Mit den Sulfaten der Alkalimetalle bildet es Doppelsalze der schon mehrfach erwähnten Reihe, z. B. $SO_4Mn.SO_4K_2 + 6H_2O$.

Mangankarbonat CO_3Mn, kohlensaures Manganoxydul, findet sich in der Natur als Manganspath; aus den Oxydulsalzen wird es durch die Karbonate der Alkalien als weisses Pulver gefällt, das sich an der Luft durch Oxydation bräunt.

Mangansulfür MnS bildet die Manganblende; durch Schwe-

felalkalien wird es aus den Lösungen der Manganosalze als blassröthlicher Niederschlag gefällt, der sich an der Luft bräunt.

Oxydverbindungen des Mangans.

Manganoxyd Mn_2O_3, Mangansesquioxyd, findet sich als Braunit in dunkelbraunen quadratischen Krystallen. Alle Manganoxyde gehen beim Glühen im Sauerstoffstrome, unter Abgabe oder Aufnahme von Sauerstoff, in dieses Oxyd über; auf diese Weise erhalten, besteht es aus einem braunschwarzen Pulver.

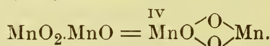
Manganihydroxyd $\overset{IV}{Mn_2}(OH)_6$ oder $\overset{III}{Mn}(OH)_3$, Manganoxydhydrat, scheidet sich als dunkelbrauner Niederschlag aus, wenn ammoniakalische Manganoxydulsalzlösung an der Luft stehen bleibt. Er löst sich in kalter Salzsäure zu einer dunkelbraunen Flüssigkeit, die wahrscheinlich Manganchlorid $MnCl_3$ enthält, das beim Erwärmen in Manganchlorür und Chlor zerfällt. Aus dem Hydroxyd $\overset{IV}{Mn_2}O_2(OH)_2$ oder $\overset{III}{Mn}O.OH$ bestehen die eisenschwarzen Krystalle des Manganit's.

Manganoxydoxydul $Mn_3O_4 = Mn_2O_3.MnO$ kommt als Hausmannit in dunkelgrauen, quadratischen Pyramiden vor; es wird durch starkes Glühen aller anderen Manganoxyde an der Luft als ein braunrothes Pulver erhalten. Beim Erhitzen mit Salzsäure entwickelt es, ebenso wie das Oxyd, Chlor:



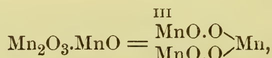
$$Mn_3O_4 + 8HCl = 3MnCl_2 + 4H_2O + Cl_2.$$

Da das Manganoxyd Mn_2O_3 quadratisch krystallisirt, alle anderen Sesquioxyde aber (wie Aluminiumoxyd und Eisenglanz) rhomboëdrisch; da es ferner durch verdünnte Salpetersäure und Schwefelsäure in Mangandioxyd MnO_2 und Manganoxydulsalze zerlegt wird — so kann man annehmen, dass es kein Sesquioxyd, sondern eine Verbindung von Mangandioxyd mit Manganoxydul sei:



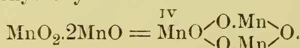
$$MnO_2.MnO = \overset{IV}{Mn}O\begin{matrix}\diagup O \diagdown \\ \diagdown O \diagup\end{matrix}Mn.$$

Auch der Hausmannit krystallisirt quadratisch, während die anderen Metalloxyde der Form M_3O_4 — die Spinelle und der Magneteisenstein (s. S. 419 u. 452) — regulär krystallisiren, und demzufolge ist der Hausmannit wohl nicht als eine Verbindung von Mangansesquioxyd mit Manganoxydul:



$$Mn_2O_3.MnO = \begin{matrix}\overset{III}{Mn}O.O\diagdown \\ MnO.O\diagup\end{matrix}Mn,$$

sondern als Mangandioxyd-oxydul aufzufassen:



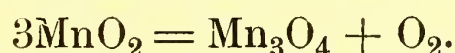
$$MnO_2.2MnO = \overset{IV}{Mn}O\begin{matrix}\diagup O.Mn\diagdown \\ \diagdown O.Mn\diagup\end{matrix}O.$$

Hierfür spricht auch das Verhalten dieser Oxyde gegen verdünnte Salpetersäure und Schwefelsäure, wobei sie in Mangandioxyd und Manganoxydulsalze zerlegt werden. Vergl. über diese Manganite Franke, Journ. f. prakt. Chem. **36** (1887) **451**. Doch krystallisirt auch der Chrysoberyll, nicht wie die anderen Spinelle regulär, sondern rhombisch, und es sind Reaktionen bekannt, die dafür sprechen, dass das Manganoxyd und Manganoxydoxydul Sesquioxydverbindungen sind.

Manganoxyd ist, gleich den anderen Sesquioxyden, nur eine schwache Base, die mit verdünnten oder schwachen Säuren keine Salze giebt. Seine Salze sind sehr unbeständig und gehen unter Abgabe von Sauerstoff leicht in Oxydulsalze über.

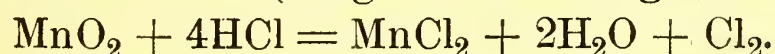
Manganisulfat $(SO_4)_3Mn_2$, schwefelsaures Manganoxyd, entsteht beim Lösen von Manganoxyd, Manganihydroxyd oder leichter von Manganoxydoxydul in konz. Schwefelsäure — wobei aus dem zuletzt genannten zugleich Manganoxydulsalz gebildet wird (s. o.). Man gewinnt es am besten durch Erwärmen von Mangandioxydhydrat (s. unten) mit konz. Schwefelsäure auf 168°, wobei es sich als ein amorphes dunkelgrünes Pulver abscheidet. In wenig Wasser löst es sich mit dunkelrother Farbe. Mit Kalium- und Ammoniumsulfat soll es Alaune, z. B. $(SO_4)_3Mn_2.SO_4K_2 + 24H_2O$ bilden, jedoch ist dies nach neueren Untersuchungen fraglich (Christensen).

Mangandioxyd MnO_2, gew. **Mangansuperoxyd** genannt, findet sich, besonders im südlichen Kaukasus, als Braunstein oder Pyrolusit in dunkelgrauen strahligen Massen oder fast rhombischen metallglänzenden Prismen. Bei schwachem Glühen verwandelt es sich in Oxyd, bei starkem Glühen in Oxydoxydul:



$$3MnO_2 = Mn_3O_4 + O_2.$$

Es dient daher zur Gewinnung von Sauerstoff. Mit Salzsäure erwärmt, entwickelt es Chlor (vergl. Darstellung von Chlor, S. 41):

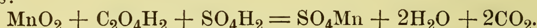


$$MnO_2 + 4HCl = MnCl_2 + 2H_2O + Cl_2.$$

Künstlich erhält man Mangandioxyd durch Erhitzen von Manganonitrat auf 150—160°. Hydrate desselben, wie $MnO_2.H_2O$ und $MnO_2.2H_2O$ entstehen, wenn man zu der Lösung eines Manganoxydulsalzes unterchlorigsaure Salze hinzufügt, oder wenn man durch deren mit Natriumkarbonat versetzte Lösung Chlorgas leitet; ferner beim Zufügen von Kaliumpermanganatlösung zu der kochenden Lösung von Manganoxydulsalzen. In kalter Salzsäure löst sich das gefällte Mangandioxyd ohne Chlorentwicklung auf, wahrscheinlich als Mangantetrachlorid $MnCl_4$, das dann beim Erwärmen in Manganchlorür $MnCl_2$ und Chlor Cl_2 zerfällt — was dafür sprechen würde, dass das Mangan im Dioxyd vierwerthig ist (vgl. S. 303).

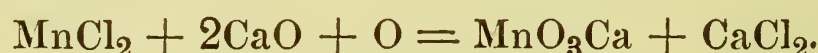
Mangandioxyd vermag auch mit Basen Verbindungen zu geben, wie $Mn_2O_5K_2$ und Mn_2O_5Ba, die *Manganite* genannnt werden.

Das Mangansuperoxyd (wie auch das Oxyd Mn_2O_3 und Oxydoxydul Mn_3O_4) dient hauptsächlich zur Darstellung von Chlorgas; es ist daher technisch wichtig, die Chlormenge zu bestimmen, die durch einen gegebenen Braunstein entwickelt wird. Dies geschieht in der Weise, dass man das Oxyd mit Salzsäure kocht, das entwickelte Chlor in eine Jodkaliumlösung leitet und die ausgeschiedene aequivalente Jodmenge mittelst unterschwefligsauren Natron's bestimmt. Oder man erhitzt in einem Kölbchen das Manganoxyd mit Oxalsäure und Schwefelsäure, wobei die Oxalsäure zu Kohlendioxyd oxydirt wird; aus der Menge der entwichenen Kohlensäure berechnet man die im Manganoxyd enthaltene Menge wirksamen Sauerstoffs:



$$MnO_2 + C_2O_4H_2 + SO_4H_2 = SO_4Mn + 2H_2O + 2CO_2.$$

Bei dem vergleichsweise hohen Werthe des Braunsteins ist es für die Technik wichtig, aus den Rückständen der Chlordarstellung wieder Superoxyd herzustellen. Diese *Regeneration des Mangansuperoxydes* wird gegenwärtig im Grossen nach dem Verfahren von *Weldon* in folgender Weise ausgeführt. Die überschüssige Salzsäure der Manganchlorürlauge wird mit Kalk neutralisirt, die klare Lösung in einen hohen eisernen Zylinder (den Oxydirer) gebracht, Kalkmilch hinzugefügt und Luft eingepresst. Hierbei setzt sich unter freiwilliger Erwärmung sog. Calciummanganit $MnO_3Ca = MnO_2.CaO$ als schwarzer Schlamm (*Weldon-Schlamm*) ab:

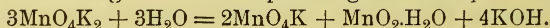


$$MnCl_2 + 2CaO + O = MnO_3Ca + CaCl_2.$$

Die Chlorcalciumlösung wird abgelassen und das rückständige Calciummanganit zur Chlorbereitung verwandt, wobei es sich wie ein Gemenge von $MnO_2 + CaO$ verhält.

Verbindungen der Mangansäure und Uebermangansäure.

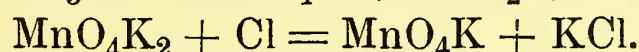
Glüht man eine Manganverbindung mit Alkalihydroxyd oder -karbonat an der Luft, so erhält man eine dunkelgrüne Schmelze, die sich in Wasser mit dunkelgrüner Farbe löst. Zweckmässig setzt man dem Alkali ein sauerstoffabgebendes Salz, wie Salpeter oder Kaliumchlorat zu. Beim Verdunsten der grünen Lösung unter der Luftpumpe krystallisiren, wenn man mit Kaliumverbindungen gearbeitet hat, dunkelgrüne metallglänzende, rhombische Prismen von **Kaliummanganat** MnO_4K_2 (mangansaurem Kalium), die mit Kaliumsulfat und Kaliumchromat isomorph sind. In Kali- oder Natronlauge löst sich Kaliummanganat unverändert auf; durch Wasser aber wird es zersetzt, indem sich braunes Mangandioxydhydrat ausscheidet und die grüne Lösung des Manganates in die dunkelrothe Lösung von Kaliumpermanganat MnO_4K übergeht:



$$3MnO_4K_2 + 3H_2O = 2MnO_4K + MnO_2.H_2O + 4KOH.$$

Durch Säuren oder durch Chlor wird das grüne Manganat noch schneller in rothes Permanganat verwandelt:

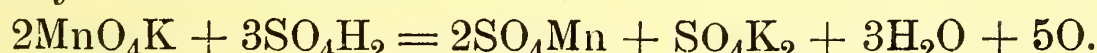

$$3MnO_4K_2 + 4NO_3H = 2MnO_4K + MnO_2 + 4NO_3K + 2H_2O\ ;$$


$$MnO_4K_2 + Cl = MnO_4K + KCl.$$

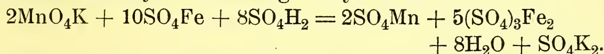
Die rothe Lösung wird durch eine konz. Lösung von Alkalioxydhydrat wieder grün. Wegen dieses leichten Farbenwechsels ist die Lösung des Manganates mineralisches Chamäleon genannt worden.

Kaliumpermanganat MnO_4K, übermangansaures Kalium, wird am besten in der Art erhalten, dass man durch die Lösung des Manganates so lange Kohlendioxyd leitet, bis die grüne Farbe in Roth übergegangen ist. Hierbei scheidet sich Mangansuperoxydhydrat ab (s. o.). Beim Eindampfen der Lösung krystallisirt Kaliumpermanganat in kanthariden-glänzenden, purpur-schwarzen, rhombischen Prismen. Es ist mit Kaliumperchlorat ClO_4K isomorph. Es löst sich in 12 Theilen Wasser von mittlerer Temperatur mit dunkel violettrother Farbe.

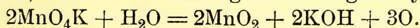
Die Lösung des Kaliumpermanganates wirkt stark oxydirend. Geht diese Oxydation in Gegenwart einer genügenden Menge Säure vor sich, so wird das Permanganat zu schwach gefärbtem Manganoxydulsalz reduzirt:


$$2MnO_4K + 3SO_4H_2 = 2SO_4Mn + SO_4K_2 + 3H_2O + 5O.$$

Fügt man z. B. zu einer angesäuerten Lösung eines Eisenoxydulsalzes Kaliumpermanganatlösung, so entsteht eine kaum gefärbte Lösung von Eisenoxyd- und Manganoxydulsalz:


$$2MnO_4K + 10SO_4Fe + 8SO_4H_2 = 2SO_4Mn + 5(SO_4)_3Fe_2 + 8H_2O + SO_4K_2.$$

Die Permanganatlösung dient daher in der Titriranalyse zur quantitativen Bestimmung von Eisenoxydulsalzen. — In neutraler oder alkalischer Lösung zersetzt sich das Permanganat, wenn es oxydirend wirkt, unter Abscheidung von Manganoxyden:


$$2MnO_4K + H_2O = 2MnO_2 + 2KOH + 3O.$$

Das Permanganat oxydirt und zerstört organische Stoffe; die Lösung kann daher nicht durch Papier filtrirt werden, ohne Zersetzung zu erleiden. Sie dient auch als Desinfektionsmittel.

Auch durch Wasserstoffsuperoxyd wird das Permanganat in saurer Lösung zu Manganoxydulsalz reduzirt (vgl. S. 111).

Die übrigen Salze der Uebermangansäure sind ebenfalls mit entsprechenden überchlorsauren Salzen isomorph. Das Natriumsalz ist in Wasser sehr leicht löslich und krystallisirt nur schwierig.

Fügt man zu trockenem Kaliumpermanganat stark abgekühlte Schwefelsäure, so scheidet sich **Manganheptoxyd** Mn_2O_7,

Uebermangansäureanhydrid, als ölige, dunkelgefärbte Flüssigkeit aus. Bei vorsichtigem Erwärmen verwandelt es sich in dunkelviolette Dämpfe, die bei raschem Erhitzen explodiren. Manganheptoxyd wirkt heftig oxydirend; Papier, Alkohol und andere organische Stoffe entzünden sich damit.

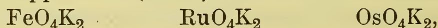
Metalle der Gruppe VIII.

Die letzte Gruppe des periodischen Systems (s. S. 286) enthält die Elemente:

Fe = 56,0	Ni = 58,7	Co = 59
Ru = 101,7	Rh = 103,0	Pd = 106
Os = 191	Ir = 193,0	Pt = 194,8.

Diese Elemente bilden in den drei grossen Perioden diejenigen Glieder, denen in den zwei kleinen Perioden keine entsprechen (vgl. S. 284). Sowohl durch ihre Atomgewichte, als auch durch ihr physikalisches und chemisches Verhalten bilden sie den Uebergang von den ihnen vorhergehenden Gliedern der grossen Perioden (Chrom und Mangan; Molybdän; Wolfram) zu den nachfolgenden Gliedern (Kupfer, Silber, Gold; Zink, Cadmium, Quecksilber). Diejenigen dieser Elemente, die derselben Periode angehören, also nebeneinander stehen, heterolog sind, ähneln sich in ihren physikalischen Eigenschaften, z. B. in ihren spezifischen Gewichten. Man fasst sie daher gewöhnlich in kleinere Gruppen zusammen und unterscheidet: 1) Die Gruppe des Eisens (Eisen, Nickel, Kobalt) mit dem spez. Gew. 7,8—8,6; 2) die Gruppe der leichten Platinmetalle (Ruthenium; Rhodium, Palladium) mit dem spezif. Gew. 11,8—12,1; 3) die Gruppe der schweren Platinmetalle (Osmium, Iridium, Platin) mit dem spezif. Gew. 21,1—22,4.

Andrerseits sind die untereinanderstehenden, homologen Elemente (Eisen, Ruthenium, Osmium—Nickel, Rhodium, Iridium—Kobalt, Palladium, Platin) chemisch einander ebenso ähnlich, wie andere homologe Elemente. Dies äussert sich namentlich in den Verbindungsformen und mithin auch in den Eigenschaften der Verbindungen (vgl. S. 393). Wir wissen, dass die höchsten Oxyde (MeO_3 und Me_2O_7) der Metalle der Gruppe VI (Chrom, Molybdän, Wolfram) und der Gruppe VII (Mangan) sich wie Säureanhydride verhalten. Dem entsprechend giebt es von den benachbarten Elementen der Gruppe VIII (Eisen, Ruthenium und Osmium) Salze:


FeO_4K_2 RuO_4K_2 OsO_4K_2,

die von unbeständigen Trioxyden FeO_3, RuO_3 und OsO_3 abstammen,

Die folgenden Glieder Nickel, Rhodium, Iridium und Kobalt, Palladium, Platin bilden derartige Säuren nicht mehr; ihr Verbindungswerth nimmt rasch ab; sie schliessen sich an Kupfer, Silber und Gold an.

Mithin entspricht das physikalische und chemische Verhalten auch dieser 9 Elemente ihrer Stellung im periodischen System.

Gruppe des Eisens.

Die Metalle dieser Gruppe: Eisen, Nickel und Kobalt zeichnen sich vor allen anderen Elementen durch ihre magnetischen Eigenschaften aus.

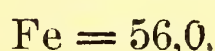
Eisen bildet drei Reihen Verbindungen, die sich auf die Sauerstoffverbindungen: FeO_3, Fe_2O_3 und FeO zurückführen lassen. Die höchste Verbindungsstufe entspricht einem Säureanhydrid; die sich von ihr herleitenden Verbindungen der Eisensäure FeO_4H_2 sind denen der Chromsäure und Mangansäure ähnlich, aber viel weniger beständig. Von Kobalt und Nickel sind solche Verbindungen nicht bekannt.

Die Oxydverbindungen des Eisens FeX_3, gleichen den Oxydverbindungen von Aluminium, Chrom und Mangan und sind gewöhnlich damit isomorph. Sie zeichnen sich unter den Eisenverbindungen durch ihre Beständigkeit aus. Die Oxydverbindungen des Kobalts sind weit weniger beständig; Nickel bildet keine Oxydsalze.

Eisen, Nickel und Kobalt bilden Oxydulverbindungen (FeX_2, NiX_2, CoX_2), worin sie zweiwerthig erscheinen. Sie gleichen den Verbindungen von Chrom, Mangan und Kupfer gleicher Form (S. 393) und denen der Metalle der Magnesiumgruppe. Die Oxydulverbindungen des Eisens gehen durch Sauerstoffaufnahme leicht in Oxydverbindungen über. Dagegen sind Oxydulverbindungen von Nickel und Kobalt sehr beständig; hierdurch nähern sich diese Metalle dem Kupfer und Zink.

---

1. Eisen.



$Fe = 56{,}0.$

Dieses wichtigste Metall ist in der Natur weit verbreitet. Gediegen findet es sich in den Meteorsteinen, die gewöhnlich nickelhaltig sind; nickelfreie Eisenkörner sollen in Kohlenlagern am Missouri

gefunden worden sein. In ungeheuren Massen findet sich Eisen auf Weltkörpern, die, wie die Sonne, von glühendem Wasserstoff umgeben sind und deren Hitze so hoch ist, dass nur die freien Elemente neben einander bestehen können (s. S. 17).

Von den Eisenerzen seien die genannt, die fast ausschliesslich zur Eisengewinnung dienen: *Magneteisenstein* (Fe_3O_4), *Eisenglanz*, *Rotheisenstein* und *Glasskopf* (Fe_2O_3), *Brauneisenstein*, *Raseneisenerz* und *Minette* (Hydrate des Eisenoxyds), *Spatheisenstein* (CO_3Fe). Die schwefelhaltigen Erze, wie Schwefelkies FeS_2, sind zur Eisengewinnung weniger geeignet.

Wenn wir von Eisen sprechen, so müssen wir sehr wohl unterscheiden zwischen dem Metall Eisen, dem reinen Elemente, und jenem Eisen, das in den Gewerben eine weltbeherrschende Anwendung findet, das aber nicht, wie man landläufig sagt, ein Metall, sondern eine Legirung von Eisen mit Kohlenstoff und häufig auch mit Silicium, Phosphor, Schwefel und Mangan ist. Chemisch reines Eisen, das wirkliche Metall Eisen, wird technisch nicht verwerthet, da seine Herstellung zu kostspielig sein würde. Wir haben daher zwischen *chemisch reinem Eisen* und *technischem Eisen* zu unterscheiden.

A. *Chemisch reines Eisen* erhält man durch Erhitzen von reinem Eisenoxyd oder oxalsaurem Eisen im Wasserstoffstrom:



$$Fe_2O_3 + 3H_2 = 2Fe + 3H_2O.$$

Hierbei muss man die Temperatur, um vollständige Reduktion zu erzielen, schliesslich bis gegen 600^0 steigern. Wenn die Reduktion unter der Rothgluth stattgefunden hat, so erglüht das Eisenpulver an der Luft — *pyrophorisches Eisen*; das stark geglühte Pulver ist nicht selbstentzündlich. Das durch galvanische Zersetzung von Eisensulfat gewonnene Eisen enthält stets Wasserstoff.

Chemisch reines Eisen sieht gehämmert silberweiss aus. Es ist ziemlich weich und nur vorübergehend magnetisirbar. Sein spez. Gew. beträgt 7,78. Es schmilzt gegen 1800^0 und verdampft bei noch höherer Temperatur. An trockener Luft verändert es sich nur langsam, an feuchter oxydirt es sich schnell. Siedendes Wasser wird durch fein vertheiltes reines Eisen unter Entwicklung von Wasserstoff zersetzt. In Säuren löst sich Eisen leicht, in verd. Salpetersäure unter Entwicklung von Stickoxyd.

B. *Technisches Eisen*. Technisches Eisen enthält stets Kohlenstoff, um so mehr, je höher die Temperatur war, wobei das Eisenerz mit Kohle verschmolzen wurde; doch nimmt Eisen auch bei den höchsten Temperaturen nicht mehr wie ungefähr 5 Proz. Kohlenstoff auf.

Der Kohlenstoff ist entweder dem Eisen als Graphit sozusagen nur mechanisch beigemengt, oder er ist mit ihm zu Kohlenstoffeisen, Eisenkarbid $Fe_n C_m$ (z. B. Fe_3C) chemisch verbunden, legirt.

Unter Zugrundelegung der Menge und Art des im Eisen enthaltenen Kohlenstoffs unterscheidet man Roheisen und schmiedbares Eisen und deren Unterabtheilungen.

I. **Roheisen** enthält 2,3 und mehr Prozente Kohlenstoff; seine Schmelztemperatur steigt mit Abnahme des Kohlenstoffgehalts (1050° bis 1250°); es ist spröde und lässt sich weder schmieden noch schweissen. Man unterscheidet:

a) Weisses Roheisen, in ihm ist sämmtlicher Kohlenstoff mit Eisen legirt; es ist hart, spröde, weiss; es wird nur dargestellt, um in schmiedbares Eisen verwandelt zu werden. Nach dem Aussehen des Bruches unterscheidet man mattes und strahliges Weisseisen, ferner Spiegeleisen.

b) Graues Roheisen, worin nur ein Theil des Kohlenstoffs mit Eisen legirt, der andere, grössere Theil als Graphit eingelagert ist. Es ist weicher und zäher wie das vorige, von hellgrauer bis schwarzer Farbe; dient zur Erzeugung von Gusswaren — Gusseisen — aber auch von schmiedbarem Eisen, besonders nach dem Bessemerverfahren (s. u.).

Bei der Bildung der Roheisensorten spielen neben dem Kohlenstoff auch Mangan und Silicium eine sehr wichtige Rolle; ihre An- oder Abwesenheit ist für die Art des Eisens mitbestimmend. Mangan befördert die chemische Bindung von Eisen an Kohlenstoff; weisses Eisen ist daher gewöhnlich manganhaltig. Silicium dagegen zerlegt die Legirung von Eisen und Kohlenstoff und befördert dadurch die Graphitbildung. Die Farbe des grauen Roheisens wird durch die Grösse der Graphitblättchen bedingt; sind sie sehr klein, so ist auch das Eisen feinkörnig, die Färbung hell; andernfalls ist das Gefüge grobkrystallinisch, die Färbung dunkel — licht- und dunkelgraues und schwarzes Roheisen.

II. **Schmiedbares Eisen** mit 1,6 Proz. und weniger Kohlenstoff (Eisen mit 1,6 bis 2,3 Proz. Kohlenstoff wird technisch nicht dargestellt). Streng flüssig, aber schmiedbar und schweissbar. Schmelztemperatur 1400° und darüber. Nach der Art der Gewinnung und dem Zustande, worin sich das schmiedbare Eisen am Ende der Darstellung befindet, unterscheidet man:

A) Flusseisen

B) Schweisseisen.

Flusseisen ist aus dem geschmolzenen Zustand erhärtet und daher schlackefrei, das Schweisseisen dagegen aus dem teigigen, und des-

halb schlackehaltig. Wenn bei plötzlicher Abkühlung eines glühenden Stückes schmiedbaren Eisens (z. B. durch Eintauchen in Wasser) seine Härte merklich zunimmt, wenn das schmiedbare Eisen also härtbar ist, so nennt man es Stahl, andernfalls Schmiedeeisen. Hierdurch ergeben sich noch folgende Unterabtheilungen:

A) Flusseisen { härtbar: Flussstahl
nicht merklich härtbar: Fluss-Schmiedeeisen.

B) Schweisseisen { härtbar: Schweissstahl
nicht merklich härtbar: Schweiss-Schmiedeeisen.

Die Härtbarkeit wird zwar im Allgemeinen durch den Kohlenstoffgehalt bedingt, so dass Stahl zwischen 0,6—1,6 Proz., Schmiedeeisen unter 0,6 Proz. Kohlenstoff enthält; jedoch ist die ehemals übliche Unterscheidung von Stahl und Schmiedeeisen nach dem Gehalt an Kohlenstoff nicht mehr aufrecht zu erhalten, da jetzt härtbare Eisensorten mit sehr beträchtlichem Gehalt an Mangan, Nickel, Silicium, Wolfram und Chrom, und sehr geringem an Kohlenstoff erzeugt werden.

Die vorstehende übersichtliche Eintheilung der technisch verwendeten Eisensorten ist 1876 gelegentlich der Weltausstellung von Philadelphia durch eine internationale Kommission aufgestellt, aber leider noch immer nicht allgemein angenommen worden. So spricht man auch jetzt noch von Stahlschienen, Stahlreifen u. a. m., auch wenn sie aus nicht härtbarem Flusseisen dargestellt sind.

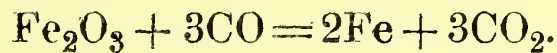
Roheisen wird stets in einem Schachtofen (Hochofen) durch Reduktion von Erzen dargestellt, schmiedbares Eisen nur ausnahmsweise unmittelbar aus Erzen, dann aber niemals im Hochofen; der Regel nach wird schmiedbares Eisen aus Roheisen erzeugt, das davon seinen Namen hat.

Hüttenmännische Gewinnung von Eisen*). Die Abscheidung des Eisens aus seinen sauerstoffhaltigen Erzen beruht auf deren Reduktion durch Kohle bei Glühhitze. Nach dem ältesten Verfahren werden die Eisenerze mit Kohle gemengt in Windöfen geglüht; hierbei verbrennt durch die überschüssige Luft der grösste Theil des Kohlenstoffs und man erhält sogleich kohlenstoffarmes Eisen — Schmiedeeisen —, als schwammige Masse, die unter dem Hammer zusammengeschweisst wird. Seit Anfang des fünfzehnten Jahrhunderts kam das jetzt gebräuchliche Verfahren auf. Hiernach wird aus den Eisenerzen zuerst Roheisen erschmolzen, und dieses

---

*) Zu näherem Studium sei die vom Vereine deutscher Eisenhüttenleute herausgegebene: „Gemeinfassliche Darstellung des Eisenhüttenwesens“ (Düsseldorf) empfohlen.

in Stahl oder in Schmiedeeisen verwandelt. Die Eisenerze werden in grossen, gemauerten Hochöfen ausgeschmolzen, die einen ununterbrochenen Betrieb gestatten. Diese Oefen werden durch ihre obere Oeffnung, die Gicht, mit abwechselnden Schichten von Kohle, zerkleinerten Eisenerzen und Kiesel- und Kalk-haltigen Zuschlägen beschickt. Die Zuschläge befördern das Zusammenschmelzen des abgeschiedenen Eisens. Vermittelst eines Gebläses wird Luft („Wind") in den unteren verengten Theil des Hochofens eingeblasen. Durch Verbrennen der Kohle entsteht Kohlenoxyd, das die Eisenoxyde zu Eisen reduzirt:



$$Fe_2O_3 + 3CO = 2Fe + 3CO_2.$$

Das reduzirte Eisen kommt beim Heruntersinken mit Kohle in Berührung, nimmt Kohlenstoff auf und bildet Roheisen, das beim weiteren Herabsinken schmilzt und in den Herd des Hochofens herabfliesst. Durch langes und starkes Erhitzen, wobei der anfangs chemisch gebundene Kohlenstoff in graphitartigen übergeht, wird, unter Mitwirkung des Siliciums (s. o.), die Bildung von grauem Roheisen befördert. Die erdigen Beimengungen der Eisenerze verbinden sich mit den Zuschlägen zu einer leicht schmelzbaren Schlacke, die das heruntersinkende Eisen umhüllt und vor Oxydation schützt.

Um das so gewonnene Roheisen in schmiedbares Eisen überzuführen, muss ihm Kohlenstoff entzogen werden. Zu diesem Zwecke wird es in offenen Herden (Frischprozess) oder in Flammenöfen bei Luftzutritt geschmolzen und die Masse vielfach durchgekrückt, bis sie teigartig geworden ist (Puddelprozess). Hierbei verbrennt fast aller Kohlenstoff zu Kohlenoxyd; die anderen, in geringer Menge im Roheisen enthaltenen Beimengungen, wie Silicium, Schwefel und Phosphor, werden gleichfalls oxydirt. Die so erhaltene Masse von Schmiedeeisen (die Luppe) wird dann durch Walzen oder unter dem Eisenhammer verarbeitet (Stabeisen).

Durch weniger weit geführte Entkohlung erhält man derart auch Stahl — Herdfrischstahl oder Puddelstahl. Diese Erzeugnisse sind, der Art der Darstellung nach, nicht frei von Schlacke.

Auch durch das sog. „Tempern" kann Roheisen in schmiedbares Eisen verwandelt werden. Die Gusswaaren aus weissem Roheisen werden in Eisenoxydpulver eingebettet und dann längere Zeit zur Rothglut erhitzt; sie verlieren hierbei einen Theil ihres Kohlenstoffs und werden schmiedbar.

Stahl wird aus Schmiedeeisen auch durch Zementirung dargestellt. Man erhitzt Eisenstäbe mit Kohlenpulver längere Zeit bei Rothglühhitze, wobei das Eisen von der Oberfläche aus Kohlen-

stoff aufnimmt. Die Stäbe werden dann umgeschmiedet, auf's Neue mit Kohlenpulver erhitzt und dies so oft wiederholt, bis die ganze Masse möglichst gleichartig geworden ist (Zementstahl). Die Zementirung ist demnach dem Tempern gerade entgegengesetzt. Gleichförmiger erhält man den Stahl durch Umschmelzen in Tiegeln (Gussstahl, Flussstahl).

Gegenwärtig wird Flussstahl oder Flussschmiedeeisen fast ausschliesslich unmittelbar aus Roheisen nach einem von Henry Bessemer in Sheffield 1855 erfundenen Verfahren dargestellt. In geschmolzenes Roheisen wird Luft eingepresst, bis die nöthige Menge Kohlenstoff verbrannt ist. Hierzu eignet sich namentlich siliciumreiches Eisen (mit 1,5—2% Silicium), weil durch das Verbrennen des Siliciums die Temperatur beträchtlicht erhöht wird. Dies wird in einem birnförmigen eisernen, gegen 3,5 m hohen, im Innern mit feuerfester Quarzmasse ausgekleideten Gefässe, Birne oder Konverter genannt, ausgeführt. Die Luft wird durch Oeffnungen, die sich im Boden der Birne befinden, eingeblassen. Hierbei wird die Entkohlung nach dem schwedischen Verfahren nur bis zur Stahlbildung bewirkt. Leichter und sicherer gestaltet sich das englische Verfahren, wonach zur Schmiedeeisenbildung entkohlt und dann eine „Rückkohlung“ durch Zusatz von geschmolzenem Spiegeleisen oder Eintauchen von Koaks ausgeführt wird.

Das Bessemerverfahren eignete sich ursprünglich nur für ein möglichst schwefel- und phosphorfreies Roheisen (mit höchstens 0,005% Phosphor), da der Phosphor nicht verbrennt, sondern unverändert im Eisen zurückbleibt. Durch eine geringe, aber sehr wesentliche Abänderung gelang es den Engländern Snelus (1872) und Thomas und Gilchrist (1878) das Bessemern auch für schlechtes phosphorhaltiges Roheisen anwendbar zu machen. Dieser sog. „basische Prozess“, der erst durch Thomas und Gilchrist weiteren Kreisen bekannt wurde, beruht auf der „basischen“ Ausfütterung des Konverters mit gebranntem Dolomit. Hierdurch wird der Phosphor dem Roheisen fast völlig entzogen und in Calcium- bez. Magnesiumphosphat verwandelt.

Eine weitere grosse Bedeutung erlangt die basische Entphosphorung dadurch, dass die ganze Menge des in den Eisenerzen enthaltenen Phosphors sich in der Schlacke des Konverters ansammelt. Diese sog. Thomasschlacke enthält 15—20% Phosphorsäure (P_2O_5) als Calciumphosphat. Durch allmähliche Abscheidung beim Bessemern kann die Phosphorsäure in der Schlacke bis zu 24% angereichert werden (C. Scheibler). Die zu feinem Pulver vermahlene Thomasschlacke spielt jetzt als Düngemittel eine grosse Rolle (Thomasphosphatmehl). Vergl. S. 362.

Ein drittes Verfahren zur Bereitung von Flussschmiedeeisen,

von Siemens-Martin, besteht darin, dass verschiedene Eisenarten mit einander oder mit Eisenerzen verschmolzen werden. Siemens-Martinstahl wird durch Zusammenschmelzen von Gusseisen mit Schmiedeeisen (alten Eisenbahnschienen u. s. w.) gewonnen. Uchatiusstahl wird durch Zusammenschmelzen von granulirtem Roheisen mit Eisenerz und Braunstein in Graphittiegeln dargestellt.

Das hüttenmännisch dargestellte Eisen, auch das reinste, der Blumen- oder Klavierdraht, enthält stets fremde Beimengungen, hauptsächlich Kohlenstoff und Mangan und in geringer Menge Silicium, Schwefel, Phosphor, Stickstoff, Nickel, Kobalt, Titan und andere Metalle. Der Gehalt an Mangan wird absichtlich erhöht (bis zu 33%), weil das Eisen dadurch dichter und fester wird. Beim Auflösen kohlenstoffhaltigen Eisens in Salzsäure verbindet sich der chemisch gebundene Kohlenstoff mit Wasserstoff zu Kohlenwasserstoffen, während die mechanisch beigemengten Graphitblättchen zurückbleiben. Die Gesammtmenge des Kohlenstoffs bleibt zurück und kann bestimmt werden, wenn das Eisen in Bromwasser oder Kupferchloridlösung aufgelöst wird.

Gewöhnliches Eisen rostet in feuchter Luft schnell, indem es sich mit einer Schicht von Eisenoxydhydrat bedeckt. Beim Glühen an der Luft bedeckt es sich mit einer leicht abblätternden Schicht von Eisenoxydoxydul Fe_3O_4 (Hammerschlag). In Sauerstoff verbrennt es mit hellem Lichte.

In Berührung mit einem Magneten wird Eisen selbst zum Magneten; aber nur Stahl behält den Magnetismus bei, während Gusseisen und Schmiedeeisen ihn nach Entfernung des Magneten bald verlieren.

In der Rothgluth zersetzt Eisen Wasser unter Bildung von Eisenoxydoxydul und Entwicklung von Wasserstoff (vergl. S. 100). In Salzsäure und Schwefelsäure löst sich Eisen unter Freiwerden von Wasserstoff leicht auf; das entweichende Gas enthält Kohlenwasserstoffe, die ihm einen eigenthümlichen, unangenehmen Geruch ertheilen. In gew. Salpetersäure löst sich Eisen unter Entwicklung von Stickstoffoxyden. Taucht man aber Eisen in konzentrirte Salpetersäure und spült es dann mit Wasser ab, so löst es sich nicht mehr in Salpetersäure auf; diese sog. Passivität beruht wahrscheinlich darauf, dass sich Eisen oberflächlich mit Eisenoxydul überzieht.

Oxydulverbindungen des Eisens.

Die Oxydulsalze des Eisens, auch Ferrosalze genannt, entstehen beim Auflösen von Eisen in Säuren, können aber auch durch Reduktion der Oxydsalze erhalten werden ($Fe_2Cl_6 + Zn = 2FeCl_2 + ZnCl_2$). Wasserhaltig sind die Meisten davon grünlich gefärbt; an der Luft gehen sie in Oxydverbindungen über: ($2FeO + O = Fe_2O_3$).

Ferrochlorid $FeCl_2$, Eisenchlorür, krystallisirt aus wässeriger Lösung mit $4H_2O$ in grünen monoklinen Prismen, die an der Luft zerfliessen und sich oxydiren. In besonders schönen Krystallen erhält man es, wenn man eine alkoholische Lösung von Eisenchlorid in verschlossenem Gefässe dem direkten Sonnenlichte aussetzt und zwar wasserfrei, wenn man von wasserfreiem Eisenchlorid und Alkohol ausgeht. Hierbei wirkt der Alkohol als Reduktionsmittel; er wird zu Aldehyd oxydirt (s. org. Chemie). Wasserfreies Salz erhält man auch durch Leiten von Chlorwasserstoff über erhitztes Eisen. Es bildet eine weisse Masse, die beim Erhitzen schmilzt und in der Rothgluth in weissen, sechsseitigen Blättchen sublimirt. Seine Dampfdichte entspricht bei 1300—1500^0 der Formel $FeCl_2$, während bei tieferen Temperaturen auch Moleküle Fe_2Cl_4 zu bestehen scheinen.

Mit Chlorkalium und Chlorammonium bildet das Eisenchlorür gut krystallisirende Doppelsalze, z. B. $FeCl_2.2KCl + 2H_2O$.

Ferrojodid FeJ_2, Eisenjodür, durch Erwärmen von Eisen mit Jod und Wasser erhalten, krystallisirt ebenfalls mit $4H_2O$.

Eisenoxydul FeO, wird durch Reduktion von Eisenoxyd mit Kohlenoxyd erhalten und bildet ein schwarzes Pulver, das sich beim Erwärmen an der Luft leicht oxydirt. **Ferrohydroxyd** $Fe(OH)_2$, Eisenoxydulhydrat, wird aus den Lösungen der Oxydulsalze durch Alkalien als grünlich-weisser Niederschlag gefällt, der an der Luft durch Oxydation sich schnell rothbraun färbt. Es ist in Wasser etwas löslich und reagirt schwach alkalisch.

Ferrosulfat SO_4Fe, schwefelsaures Eisenoxydul, krystallisirt aus Wasser mit $7H_2O$ in grossen grünlichen, monoklinen Prismen; es wird gewöhnlich Eisenvitriol genannt. In trockener Luft verwittern die Krystalle etwas; in feuchter Luft bedecken sie sich durch Oxydation mit einer braunen Schicht von basischem Ferrisulfat. Bei 100^0 verlieren die Krystalle 6 Mol. Wasser und zerfallen in ein weisses Pulver; das letzte Molekül Wasser entweicht erst bei 300^0. Ferrosulfat verhält sich daher wie die Sulfate der Metalle der Magnesiumgruppe (v. S. 375). Gleich diesen bildet es

auch mit Kalium- und Ammoniumsulfat Doppelsalze, die mit $6H_2O$ krystallisiren, z. B. $SO_4Fe.SO_4K_2 + 6H_2O$. Diese Doppelsalze sind beständiger als Ferrosulfat, verwittern nicht und oxydiren sich an der Luft nur sehr allmählich. Das Salz $SO_4Fe.SO_4(NH_4)_2 + 6H_2O$, das „*Mohr'sche Salz*", zeichnet sich besonders durch seine Luftbeständigkeit aus; man benutzt es deshalb, um den Wirkungswerth der zum Titriren dienenden Permanganatlösungen festzustellen.

Eisensulfat wird durch Auflösen von Eisen in verdünnter Schwefelsäure erhalten. Im Grossen gewinnt man es auch aus Schwefelkies (FeS_2), der bei vorsichtigem Rösten ein Atom Schwefel verliert und in Eisensulfür (FeS) übergeht. Bei Gegenwart von Wasser wird dieses durch Luftsauerstoff zu Ferrosulfat oxydirt, das dann durch Wasser ausgelaugt wird.

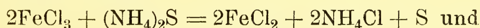
Eisenvitriol dient zur Bereitung von Tinte, in der Färberei, zu Desinfektionszwecken u. a. m.

Ueber seine Verwendung zur Darstellung von rauchender Schwefelsäure vergl. S. 222.

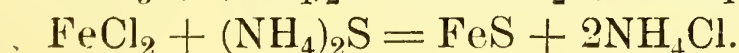
Ferrokarbonat CO_3Fe, *kohlensaures Eisenoxydul*, findet sich als *Spatheisenstein* in gelblichen Rhomboëdern und ist mit Kalkspath und Zinkspath isomorph. Fügt man zu der Lösung der Ferrosalze Natriumkarbonat, so wird Eisenkarbonat als weisser voluminöser Niederschlag gefällt, der sich an der Luft rasch zu Ferrihydroxyd oxydirt. Ferrokarbonat ist in kohlensäurehaltigem Wasser etwas löslich und findet sich daher in vielen natürlichen Wässern.

Ferrophosphat $(PO_4)_2Fe_3 + 8H_2O$ bildet in bläulichen monoklinen Prismen den *Vivianit*. Das aus Oxydulsalzen durch Natriumphosphat gefällte Ferrophosphat ist ein weisses, amorphes Pulver, das sich an der Luft oxydirt.

Ferrosulfid FeS, Schwefeleisen, wird durch Zusammenschmelzen von Eisen und Schwefel als dunkelgraue, metallglänzende Masse erhalten; es dient im Laboratorium zur Darstellung von Schwefelwasserstoff. Befeuchtet man ein inniges Gemenge von Eisenfeile und Schwefelblumen mit Wasser, so findet die Vereinigung schon bei gewöhnlicher Temperatur statt. Durch Schwefelalkalien wird aus den Ferrosalzen Ferrosulfid als schwarzer Niederschlag gefällt, der feucht sich an der Luft zu Ferrosulfat oxydirt. Auch aus den Oxydsalzen wird durch Schwefelalkalien Eisensulfür gefällt, indem sie zunächst reduzirt werden:



$$2FeCl_3 + (NH_4)_2S = 2FeCl_2 + 2NH_4Cl + S \text{ und}$$



$$FeCl_2 + (NH_4)_2S = FeS + 2NH_4Cl.$$

Oxydverbindungen des Eisens.

Ferrioxyd Fe_2O_3, Eisenoxyd oder Eisensesquioxyd, findet sich natürlich in dunkelgrauen, metallglänzenden, rhomboëdrischen Prismen als Eisenglanz; in dichten Massen bildet es den sehr verbreiteten Rotheisenstein. Es entsteht beim Glühen der Sauerstoffverbindungen des Eisens an der Luft und wird im Grossen durch Glühen von Eisenvitriol erhalten. Es bildet dann ein dunkelrothes Pulver (*Colcothar* oder *caput mortuum*) und findet als Farbe und als Polirmittel für Glas Anwendung.

Ferrihydroxyd $Fe(OH)_3$ Eisenoxydhydrat, wird aus Lösungen von Ferrisalzen durch Alkalien als voluminöser, rothbrauner Niederschlag gefällt. Der Niederschlag wird beim Kochen mit Wasser dichter, verliert Wasser und verwandelt sich in das Hydrat $Fe_2O(OH)_4$. Aus ähnlichen Anhydro-hydroxyden bestehen viele verbreitete Eisenerze, wie Gelbeisenstein (Raseneisenstein) $Fe_2O(OH)_4$, Pyrrhosiderit $Fe_2O_2(OH)_2$ (isomorph mit Diaspor, S. 418), Brauneisenstein $Fe_4O_3(OH)_6$.

Frisch gefälltes Ferrihydroxyd löst sich in einer Lösung von Eisenchlorid oder Ferriacetat. Unterwirft man diese Lösung der Dialyse (S. 274), so diffundirt das Eisensalz und hinterbleibt eine reine wässerige Lösung von Ferrihydroxyd. Aus dieser Lösung wird durch geringe Mengen von Alkalien oder Säuren alles Ferrihydroxyd als Gallerte gefällt.

Ferroferrioxyd $Fe_3O_4 = Fe_2O_3FeO$, Eisenoxydoxydul, findet sich in schwarzen Oktaëdern krystallisirt als Magneteisenstein, der in Schweden, Norwegen und am Ural in grossen Massen vorkommt. Künstlich erhält man es durch Ueberleiten von Wasserdampf über glühendes Eisen. Magneteisenstein bildet den natürlichen Magneten und den Hammerschlag (s. S. 477).

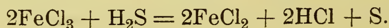
Ferrihydroxyd ist nur eine schwache Base, die mit schwachen Säuren, wie Kohlensäure und schwefliger Säure, keine Salze bildet (vergl. S. 316).

Die Eisenoxydsalze, auch Ferrisalze genannt, entstehen beim Auflösen von Ferrioxyd in Säuren und durch Oxydation der Oxydulsalze bei Gegenwart freier Säuren:



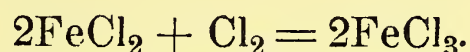
$$2SO_4Fe + SO_4H_2 + O = (SO_4)_3Fe_2 + H_2O.$$

Als Oxydationsmittel verwendet man Chlor oder Salpetersäure. Die meisten Ferrisalze sind gelbbraun; durch Reduktionsmittel werden sie leicht in Oxydulsalze übergeführt, z. B.:



$$2FeCl_3 + H_2S = 2FeCl_2 + 2HCl + S.$$

Ferrichlorid $FeCl_3$, Eisenchlorid. In wässeriger Lösung wird es am besten durch Einleiten von Chlor in eine Lösung von Ferrochlorid erhalten:



$$2FeCl_2 + Cl_2 = 2FeCl_3.$$

Beim Verdunsten der Lösung hinterbleibt das Hydrat $2FeCl_3 + 3H_2O$ als gelbe krystallinische Masse, die in Wasser, Alkohol und Aether leicht löslich ist. Beim Erhitzen wird das Salz theilweise zersetzt; es entweicht Chlorwasserstoff und hinterbleibt ein Gemenge von Eisenoxyd und Eisenchlorid.

Wasserfreies Eisenchlorid wird durch Erwärmen von Eisen im Chlorstrom erhalten; es sublimirt in grünbraunen, metallglänzenden, sechsseitigen Schuppen, die an der Luft zerfliessen. Eisenchlorid siedet bei 280—285^0; seine Dampfdichte entspricht zwischen 320 und 440^0 sehr nahe der Formel Fe_2Cl_6; mit steigender Temperatur nimmt sie allmählich ab, bis sie bei 750^0 bis 1050^0 der einfachen Formel $FeCl_3$ entspricht. Der Dampf besteht jedoch wahrscheinlich nicht aus diesen Molekülen, da schon bei 440^0 eine Zersetzung in Eisenchlorür $FeCl_2$ und Chlor beginnt [Friedel u. Crafts, Berl. Ber. (1888) **21**, Ref. 580]. Durch Bestimmung der Siedepunktserhöhung aetherischer und alkoholischer Lösungen von Eisenchlorid wurde neuerdings die Molekularformel $FeCl_3$ gefunden (vergl. S. 314).

Lösungen von Eisenchlorid besitzen die Fähigkeit, grosse Mengen von Eisenoxydhydrat aufzunehmen. In den dunkel gefärbten derart entstehenden Flüssigkeiten sind Eisenhydroxychloride $nFeCl_3 + mFe_2O_3 + xH_2O$ enthalten (*Liquor ferri oxychlorati*).

Ferrisulfat $(SO_4)_3Fe_2$, schwefelsaures Eisenoxyd, hinterbleibt beim Verdampfen einer Lösung von Eisenoxyd in Schwefelsäure als eine weisse Masse, die sich in Wasser allmählich mit rothbrauner Farbe löst. Mit den Sulfaten der Alkalimetalle bildet Ferrisulfat Alaune (vgl. S. 421); z. B.:



$$(SO_4)_3Fe_2.SO_4K_2 + 24H_2O$$

Eisenkaliumalaun.

Ferriphosphat PO_4Fe wird aus Ferrisalzen durch Natriumphosphat als gelblich-weisser Niederschlag gefällt, der in Wasser und Essigsäure unlöslich ist.

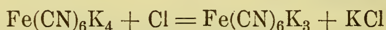
Ferrisulfid FeS_2, Zweifach-Schwefeleisen, findet sich als Schwefelkies in gelben, metallglänzenden Oktaëdern oder Pentagondodekaëdern. Es dient zur Darstellung von Schwefelsäure und von Eisenvitriol. Künstlich kann Ferrisulfid auf verschiedene Weise erhalten werden. Beim starken Glühen im Wasserstoffstrome geht es in Ferrosulfid über.

Verbindungen der Eisensäure.

Schmilzt man Eisenfeile mit Salpeter oder leitet man Chlor durch Kalilauge, worin Ferrihydroxyd vertheilt ist, so bildet sich **Kaliumferrat** FeO_4K_2, eisensaures Kalium, das aus der alkalischen Lösung in dunkelrothen Prismen krystallisirt; sie sind mit Kaliumchromat und Kaliumsulfat isomorph. Die Krystalle lösen sich leicht in Wasser; die dunkelrothe Lösung zersetzt sich aber bald unter Ausscheidung von Ferrihydroxyd und Entwicklung von Sauerstoff. Die Eisensäure selbst ist nicht bekannt, da sie, aus ihren Salzen freigemacht, sogleich zerfällt.

Cyanverbindungen des Eisens.

Fügt man zu der wässerigen Lösung der Ferro- oder Ferrisalze Cyankalium, so werden die Cyanide $Fe(CN)_2$ oder $Fe(CN)_3$ als gelbliche Niederschläge gefällt, die sich an der Luft rasch zersetzen. In überschüssigem Cyankalium lösen sie sich zu Salzen auf, welche wie Doppelcyanide zusammengesetzt sind: $Fe(CN)_2 4KCN$ und $Fe(CN)_3 3KCN$. Fügt man zu starken Lösungen dieser Salze Säuren, so werden daraus die Wasserstoffverbindungen $Fe(CN)_6H_4$ und $Fe(CN)_6 H_3$ ausgeschieden, die gleich den Halogenwasserstoffen Säuren sind und bei Vertretung ihres Wasserstoffs durch Metalle Salze bilden. In diesen Salzen wie auch in den freien Säuren kann weder das Eisen noch die Cyangruppe durch die gewöhnlichen Reagentien nachgewiesen werden (das Eisen wird z. B. nicht durch Alkalien gefällt). Man nimmt daher darin zusammengesetzte Gruppen an, die sich wie die Halogene verhalten. Die in den Oxydulverbindungen enthaltene vierwerthige Gruppe $FeCy_6$ wird Ferrocyan, die in den Oxydverbindungen befindliche dreiwerthige Gruppe $FeCy_6$ (über die Molekulargrösse dieser Verbindungen wissen wir nichts; $Cy = CN$)) Ferricyan genannt. Die Ferrocyanverbindungen verhalten sich zu den Ferricyanverbindungen ganz wie die Oxydulverbindungen des Eisens zu den Oxydverbindungen; durch Oxydation und durch Reduktion werden sie wechselweise in einander verwandelt:



$$Fe(CN)_6K_4 + Cl = Fe(CN)_6K_3 + KCl$$



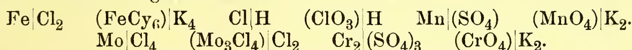
$$Fe(CN)_6K_3 + KOH + H = Fe(CN)_6K_4 + H_2O.$$

Aehnliche Säuren leiten sich auch von Kobalt, Mangan, Chrom und den Platinmetallen ab (s. S. 452 u. 489).

In den Ferro- und Ferricyanverbindungen müssen wir Metall-haltige Säureradikale annehmen, wie wir solche in den Chromaten, Manganaten, Permanganaten und in den eisensauren Salzen schon kennen gelernt haben.

Auch Metall-haltige Radikale basischer Natur haben wir bereits angetroffen: die Radikale $(W_3Cl_4)^{II}$ und $(Mo_3Cl_4)^{II}$, die in den Verbindungen des Wolfram- und Molybdänchlorhydroxyds den Halogenen gegenüber die Rolle eines zweiwerthigen Metalls spielen (s. S. 458).

Die Verbindungen all dieser Radikale haben das Gemeinsame, dass darin das Metall des Radikals durch die Reagentien nicht mehr nachweisbar ist, wodurch man sonst das Metall aus seinen Salzlösungen ausfällen kann (Alkalihydrat und -karbonat, Schwefelammonium, Schwefelwasserstoff u. s. w.). Dies gelingt erst wieder nach Zerstörung des Radikals. Sind die Radikale Halogen-haltig, so gilt das Gesagte auch für die Halogene. Dies Verborgensein den sog. gewöhnlichen Reagentien gegenüber ist ein allgemeines Kennzeichen dafür, dass das Metall oder Halogen einem zusammengesetzten Radikale angehört und im Moleküle keine selbständige Rolle spielt. Wie S. 317 erwähnt worden ist, fasst man jetzt wiederum die Salze, Basen und Säuren insofern als zweifach gegliedert auf, als sie in wässeriger Lösung in zwei Arten von Jonen zerfallen. Eine grosse Anzahl von Umsetzungen und besonders solche, die analytisch verwerthbar sind, vollziehen sich zwischen Jonen; man bezeichnet sie deshalb auch kurz als „Jonenreaktionen". Jedes Jon, sei es einfach oder zusammengesetzt, ist durch Reaktionen gekennzeichnet, die nur ihm allein zukommen, durch die es demnach nachgewiesen werden kann. Wir können daher nicht ganz im Allgemeinen von Reaktionen eines Elementes, z. B. des Eisens sprechen, wenn es sich um seinen Nachweis handelt, wir müssen vielmehr den Zustand, die Verbindungsform, die Natur des Jons berücksichtigen, wofür die Reaktion Geltung hat. Es giebt keine allgemeinen Reagentien und Reaktionen auf Eisen, sondern nur solche auf metallisches Eisen, oder auf Eisenoxydul-, Eisenoxyd-, Ferrocyanverbindungen u. s. w.; keine allgemeinen Reaktionen auf Chlor, sondern nur solche für freies Chlor, Chlorwasserstoff, Chlorsäure, Ueberchlorsäure u. s. w. — Reaktionen der Jonen nach der Theorie der elektrolytischen Dissoziation. Dies soll durch folgende Formeln angedeutet werden, die durch den Strich in ihre Jonenarten getheilt sind:



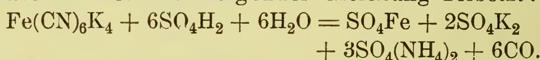
$Fe|Cl_2 \quad (FeCy_6)|K_4 \quad Cl|H \quad (ClO_3)|H \quad Mn|(SO_4) \quad (MnO_4)|K_2.$

$Mo|Cl_4 \quad (Mo_3Cl_4)|Cl_2 \quad Cr_2|(SO_4)_3 \quad (CrO_4)|K_2.$

Ferrocyankalium $Fe(CN)_6K_4$, gelbes Blutlaugensalz, bildet sich bei der Einwirkung von Cyankalium auf Eisenverbindungen oder auf freies Eisen (in diesem Falle nimmt der Sauerstoff der Luft oder des Wassers an der Reaktion theil). Im Grossen wurde das Blutlaugensalz früher durch Verschmelzen stickstoffhaltiger thierischer Abfälle (Blut, Horn, Leder, Wolle) mit Potasche und Eisenspähnen dargestellt Hierbei verbinden sich zunächst Kohlenstoff und Stickstoff der organischen Stoffe mit dem Kalium der Potasche zu Cyankalium, während der in jenen Stoffen enthaltene Schwefel mit dem Eisen Schwefeleisen bildet (durch Alkohol kann der Schmelze Cyankalium entzogen werden). Beim Auslaugen der Schmelze mit Wasser entsteht durch Wechselwirkung von Cyankalium mit Schwefeleisen Ferrocyankalium, das durch Krystallisation gereinigt wird: $FeS + 6KCN = Fe(CN)_6K_4 + K_2S$.

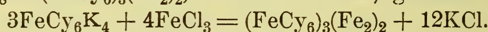
In Deutschland wird jetzt das Blutlaugensalz ausschliesslich aus Gasreinigungsmasse (s. S. 113) gewonnen, die einen grossen Theil des Cyans des Rohgases in Form von Berliner Blau und Rhodanammonium enthält. Das Berliner Blau (s. d.) wird durch Kalk in Eisenoxyd und Ferrocyancalcium und dieses in wässriger Lösung mit Chlorkalium zu Calciumchlorid und sehr schwer löslichem Ferrocyancalciumkalium umgesetzt: $Fe(CN)_6Ca_2 + 2KCl = Fe(CN)_6CaK_2 + CaCl_2$. Dieses endlich giebt mit Potasche kohlensauren Kalk und Ferrocyankalium.

Gelbes Blutlaugensalz krystallisirt aus Wasser mit $3H_2O$ in grossen, gelben, monoklinen Prismen, die sich in 3 bis 4 Theilen Wasser lösen. Bei 100^0 verlieren die Krystalle alles Krystallwasser und zerfallen in ein weisses Pulver. In der Rothgluth zerfällt Blutlaugensalz in Cyankalium, Stickstoff und Kohlenstoffeisen (FeC_2). Erwärmt man das Salz mit verdünnter Schwefelsäure, so entweicht die Hälfte des Cyans als Cyanwasserstoff. Durch konzentrirte Schwefelsäure wird es nach folgender Gleichung zersetzt:



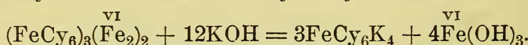
$$Fe(CN)_6K_4 + 6SO_4H_2 + 6H_2O = SO_4Fe + 2SO_4K_2 + 3SO_4(NH_4)_2 + 6CO.$$

Fügt man einer starken Lösung von Ferrocyankalium starke Salzsäure zu, so scheidet sich **Ferrocyanwasserstoff** $FeCy_6H_4$ (S. 482) als weisses krystallinisches Pulver aus, das an der Luft rasch blau wird. Er ist eine Säure. Seine Salze mit den Alkali- und Erdalkalimetallen sind in Wasser leicht löslich; das Natriumsalz krystallisirt nur schwierig. Die Salze der Schwermetalle sind in Wasser unlöslich und können daher durch doppelte Umsetzung erhalten werden. Fügt man zu der Lösung eines Eisenoxydsalzes Ferrocyankalium, so wird bei überschüssigem Eisenoxydsalz ein dunkelblauer Niederschlag $Fe_7Cy_{18} = (FeCy_6)_3(Fe_2)_2$, *Berlinerblau*, gefällt:



$$3FeCy_6K_4 + 4FeCl_3 = (FeCy_6)_3(Fe_2)_2 + 12KCl.$$

Das Berlinerblau wurde durch Zufall 1704 vom Farbenkünstler *Diesbach* in Berlin entdeckt; es ist das Eisenoxydsalz der Ferrocyanwasserstoffsäure (ferrocyanwasserstoffsaures Eisenoxyd, Ferriferrocyanid); erwärmt man es mit Kali- oder Natronlauge, so wird es in Ferrocyankalium und Ferrihydroxyd zersetzt:

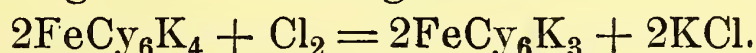


$$(FeCy_6)_3(\overset{vi}{Fe_2})_2 + 12KOH = 3FeCy_6K_4 + 4\overset{vi}{Fe}(OH)_3.$$

In Lösungen von Kupferoxydsalzen bringt Ferrocyankalium einen rothbraunen Niederschlag von Ferrocyankupfer $FeCy_6Cu_2$ hervor; eine ungemein scharfe Reaktion zum Nachweis von Kupfer.

Mit Eisenoxydulsalzen giebt Ferrocyankalium einen weissen Niederschlag, der an der Luft schnell blau wird.

Durch Oxydationsmittel geht Ferrocyankalium in **Ferricyankalium** oder rothes Blutlaugensalz $FeCy_6K_3$ über. Am bequemsten erreicht man die Ueberführung durch Einleiten von Chlor in die Lösung von gelbem Blutlaugensalz:

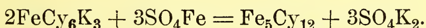


$$2FeCy_6K_4 + Cl_2 = 2FeCy_6K_3 + 2KCl.$$

Hierbei wird die vierwerthige Ferrocyangruppe $FeCy_6$ in die dreiwerthige Ferricyangruppe $FeCy_6$ (S. 482) übergeführt ($Cy = CN$).

Rothes Blutlaugensalz krystallisirt aus Wasser in rothen rhombischen Prismen. Konzentrirte Salzsäure fällt aus seiner Lösung **Ferricyanwasserstoff** $FeCy_6H_3$, der sich leicht zersetzt.

Fügt man zu der Lösung eines Eisenoxydulsalzes Ferricyankalium, so wird ein dunkelblauer Niederschlag gefällt, $Fe_2Cy_{12}Fe_3$, der dem Berlinerblau sehr ähnlich ist und Turnbull's Blau genannt wird:



$$2FeCy_6K_3 + 3SO_4Fe = Fe_5Cy_{12} + 3SO_4K_2.$$

Seiner Entstehung nach ist Turnbull's Blau ferricyanwasserstoffsaures Eisenoxydul $[Fe(CN)_6]_2^{III}Fe_3^{II}$. Wenn es durch heisse alkalische Laugen in Ferrocyankalium und Eisenoxydoxydulhydrat gespalten wird, so beruht dies wohl darauf, dass Ferricyankalium und Eisenoxydulhydrat, die zuerst entstehen, sich mit Alkali zu Ferrocyankalium und Eisenoxydoxydulhydrat umsetzen: $2Fe(CN)_6K_3 + 2KOH + 3Fe(OH)_2 = 2Fe(CN)_6K_4 + 2Fe(OH)_3 + Fe(OH)_2$. Vielleicht setzen sich auch schon bei der Fällung Ferricyankalium und Eisenoxydulsalz zu Ferrocyankalium und Eisenoxydoxydulsalz um; alsdann würde Turnbull's Blau als ferrocyanwasserstoffsaures Eisenoxydoxydul $[Fe(CN)_6]_2^{IV}Fe_2^{III}Fe^{II}$ aufzufassen sein. Turnbull's Blau ist der wesentliche Bestandtheil vom käuflichen Berlinerblau, das ausserdem noch, da es aus unreinen Stoffen dargestellt wird, Ferriferrocyanid Fe_7Cy_{18} enthält. Vorwiegend aus dem zuletzt genannten besteht das Pariser Blau.

In Eisenoxydsalzen bringt Ferricyankalium keinen Niederschlag hervor.

Durch ihr Verhalten gegen Ferro- und besonders gegen Ferricyankalium lassen sich die Eisenoxydsalze von den Eisenoxydulsalzen unterscheiden. Ebenso durch ihr Verhalten gegen Rhodankalium (eine in der organischen Chemie zu besprechende Verbindung CNSK), das in den Lösungen der Eisenoxydsalze eine dunkelrothe Färbung von Eisenrhodanid $Fe(CNS)_3$ hervorruft, während es Oxydulsalzlösungen nicht verändert.

Mit Kohlenoxyd verbindet sich Eisen ebenso wie Nickel (s. S. 269) zu einer flüchtigen gasförmigen Verbindung, dem **Eisenkohlenoxyd** [Mond u. Quinke, Berl. Ber. (1891) **24**, 2248; Berthelot, Compt. rend. (1891) **112**, 1343], das seiner Zusammensetzung nach wahrscheinlich **Eisentetrakarbonyl** $Fe(CO)_4$ ist. Diese Verbindung bildet sich, wenn Kohlenoxyd über sehr fein vertheiltes Eisen

bei 40—80° oder unter einem Druck von 8 Atmosphären geleitet wird. [Roscoe u. Scudder, Berl. Ber. (1891) **24**, 3843.] Bei 200—350° durch eine Glasröhre geleitet, zersetzt sich Eisenkohlenoxyd unter Bildung eines Eisenspiegels.

Auch Eisenpentakarbonyl $Fe(CO)_5$ und Eisenheptakarbonyl $Fe_2(CO)_7$ sind dargestellt worden. Das erste ist eine gelbe, bei 103° siedende Flüssigkeit, aus der sich im Licht das zweite in goldfarbigen Krystallen unter Entwicklung von Kohlenoxyd absetzt.

---

2. Nickel.

Ni = 58,7*).

Gediegen findet sich Nickel in Meteorsteinen; seine wichtigsten Erze waren Kupfernickel NiAs und Nickelglanz $NiS_2.NiAs_2$ (der dem Kobaltglanz entsprechend zusammengesetzt ist). Diese Arsenerze spielen aber keine bedeutende Rolle mehr in der Nickelindustrie. Die Haupterze zur Nickelgewinnung sind jetzt nickelhaltige Magnetkiese und Nickelsilikate (Kanada, Norwegen, Neu-Kaledonien). Unter den Silikaten ist der Garnierit, ein neukaledonisches Mineral, das auch Silikate von Eisen, Calcium und Magnesium enthält, hervorzuheben. In seinen Erzen wird Nickel gewöhnlich von Kobalt begleitet, wie auch umgekehrt Kobalt meistens von Nickel begleitet wird. Die Abscheidung des Nickels aus seinen Erzen, wie auch aus der Kobaltspeise (S. 489) ist sehr verschiedenartig. Im Handel kommt Nickel in würfelähnlichen Stücken vor; sie enthalten ausser Nickel stets Kupfer, Wismuth und andere Metalle. Zur Gewinnung chemisch reinen Nickels glüht man sein oxalsaures Salz im Wasserstoffstrome.

Nickel ist fast silberweiss, stark glänzend und sehr zähe. Sein spezif. Gew. beträgt 9,1 bis 8,8. Es schmilzt etwas leichter als Eisen und wird wie dieses vom Magneten angezogen. An der Luft verändert es sich nicht; in Salzsäure und Schwefelsäure löst es sich nur schwierig, sehr leicht in Salpetersäure.

Nickel bildet vorherrschend Oxydulverbindungen der Form NiX_2; Nickeloxyd Ni_2O_3 verhält sich wie ein Superoxyd und bildet keine ihm entsprechende Salze (s. S. 471).

---

*) Ueber das Atomgewicht von Nickel vergl. Th. W. Richards und A. S. Cushmann, Zeitschrft. f. anorg. Chem. **20** (1899) 352, die es zu 58,706 gefunden haben.

Nickelhydroxydul $Ni(OH)_2$ wird aus den Lösungen der Nickelsalze durch Alkalien als hellgrüner Niederschlag gefällt, der sich in Ammoniak mit blauer Farbe löst. Beim Erhitzen geht es in graues Nickeloxydul NiO über.

Nickelchlorür $NiCl_2$ krystallisirt mit $6H_2O$ in grünen monoklinen Prismen, die beim Erhitzen Wasser verlieren und gelb werden.

Nickelcyanür $Ni(CN)_2$ wird aus den Lösungen der Nickelsalze durch Cyankalium als grünlicher Niederschlag gefällt, der in überschüssigem Cyankalium löslich ist. Aus der Lösung krystallisirt das Doppelcyanid $NiCy_22KCy + H_2O$, das durch Säuren leicht zerlegt wird. Cyanverbindungen, die den zusammengesetzten Cyaniden des Eisens und Kobalts entsprechen, sind vom Nickel nicht bekannt.

Nickelsulfat $SO_4Ni + 7H_2O$ krystallisirt in grünen, rhombischen Prismen, ist mit den Sulfaten der Metalle der Magnesiumgruppe isomorph und bildet Doppelsalze wie diese.

Nickelsufür NiS wird aus den Nickelsalzen durch Schwefelalkalien als schwarzer Niederschlag gefällt.

Nickeloxyd Ni_2O_3 und das **Hydroxyd** $Ni_2(OH)_6$ sind den entsprechenden Kobaltverbindungen ähnlich; beim Erwärmen mit Salzsäure entwickeln sie Chlor.

Ueber **Nickeltetrakarbonyl** $Ni(CO)_4$ vergl. S. 269 u. 485.

Nickel wird vielfach zu Legirungen verwendet. Das Argentan oder Neusilber besteht gewöhnlich aus 50% Kupfer, 25% Nickel und 25% Zink. Je mehr in der Legirung Nickel enthalten ist, um so weisser, härter und politurfähiger erscheint sie. Von grosser technischer Bedeutung sind Eisen-Nickel-Legirungen (Nickelstahl). Die deutschen Nickelmünzen bestehen aus 75% Kupfer und 25% Nickel, woraus man die stark färbende Kraft des Nickels ersieht. Nickellegirungen dienen zur Herstellung von elektrischen Widerständen, da ihr Leitvermögen gering ist und bei mittlerer Temperatur von dieser wenig abhängt [Manganin: 84 Kupfer, 4 Nickel, 12 Mangan; Konstantan: 60 Kupfer, 40 Nickel u. a.]. Eiserne Gegenstände pflegt man, um sie vor dem Rosten zu schützen und ihnen eine schönere, weisse Oberfläche zu geben, mit einer Nickelschicht zu überziehen. Die Vernickelung geschieht galvanoplastisch oder durch Einlegen der Eisenwaaren in eine kochende Lösung von Zinkchlorid und Nickelsulfat. Zur galvanischen Vernickelung wendet man gewöhnlich die Lösung des Doppelsalzes von Nickelsulfat mit Ammoniumsulfat an; die positive Elektrode besteht aus einer reinen Nickelplatte, während der zu vernickelnde Gegenstand die negative Elektrode bildet.

---

3. Kobalt.

$Co = 59$*).

Kobalt findet sich hauptsächlich als Speiskobalt $CoAs_2$ und Glanzkobalt $CoS_2.CoAs_2$.

Metallisches Kobalt wird durch Glühen von Kobaltoxydul mit Kohle oder im Wasserstoffstrom erhalten. Es ist röthlichweiss, stark glänzend, sehr zähe und schwer schmelzbar; sein spezif. Gew. beträgt 8,5. Es wird vom Magneten angezogen, jedoch schwächer als Eisen. An der Luft und durch Wasser wird Kobalt nicht verändert. Durch Salzsäure und Schwefelsäure wird es nur schwierig angegriffen; Salpetersäure löst es leicht zu Kobaltnitrat.

Kobalt bildet vorherrschend Verbindungen der Form CoX_2, Oxydul- oder Kobaltoverbindungen (S. 471). Sie sind sehr beständig und meist mit den entsprechenden Eisenoxydulverbindungen isomorph. Die wasserhaltigen Oxydulsalze sind röthlich gefärbt, die wasserfreien dagegen blau.

Oxydulverbindungen des Kobalts.

Kobaltchlorür $CoCl_2$, durch Auflösen von Kobaltoxydul in Salzsäure erhalten, krystallisirt mit $6H_2O$ in rothen monoklinen Prismen. Beim Erwärmen verliert das Salz Wasser und geht in blaues wasserfreies Salz über. Schreibt man mit der Lösung des Salzes auf Papier, so sind die blassröthlichen Schriftzüge fast unsichtbar, beim Erwärmen aber treten sie deutlich blau hervor (sympathetische Tinte).

Kobalthydroxyd $Co(OH)_2$ wird durch Alkalien aus der heissen Lösung der Oxydulsalze als röthlicher Niederschlag gefällt, der an der Luft durch Oxydation sich braun färbt; aus kalten Lösungen werden basische Salze gefällt, die sich im Ueberschuss des Alkalis, bei Anwendung konz. Laugen, mit blauer Farbe lösen. Bei Luftabschluss erhitzt, geht das Hydroxyd in grünes Kobaltoxydul CoO über.

Kobaltsulfat $SO_4Co + 7H_2O$ krystallisirt in dunkelrothen monoklinen Prismen; aus einer warmen Lösung scheidet sich das Hydrat $SO_4Co + 6H_2O$ aus. Es ist mit Ferrosulfat isomorph und bildet gleich ihm mit den Sulfaten der Alkalimetalle Doppelsalze (s. S. 479).

---

*) Ueber die Atomgewichte von Kobalt und Nickel vergl. Cl. Winkler, Zeitschr. f. anorg. Chem. **17** (1898) 236.

Kobaltnitrat $(NO_3)_2Co + 6H_2O$ bildet rothe, an der Luft zerfliessliche Prismen.

Kobaltsulfür CoS wird durch Schwefelalkalien aus den neutralen Lösungen der Kobaltsalze als schwarzer Niederschlag gefällt, der durch verdünnte Säuren nicht gelöst wird.

Kobaltsilikate. Schmilzt man eine Kobaltverbindung mit Glas, so wird dieses dunkelblau gefärbt und bildet fein gestossen ein blaues Pulver, das unter dem Namen Smalte als Farbe Anwendung findet.

Im Grossen gewinnt man die Smalte durch Schmelzen von Kobalterzen mit Potasche und Quarz, wobei das Kobalt mit Siliciumdioxyd und Kali ein Silikat (die Smalte) bildet, während die übrigen das Kobalt in seinen Erzen begleitenden Metalle, wie Wismuth, Arsen und namentlich Nickel, sich als metallischer Regulus abscheiden; dieser wird Kobaltspeise genannt und dient zur Darstellung von Nickel.

Glüht man Kobaltsalze mit Thonerde, so erhält man eine dunkelblaue Masse — das Kobaltultramarin oder Thénard's Blau. Durch Glühen von Kobaltoxyden mit Zinkoxyden wird eine grüne Farbe: grüner Zinnober oder Rinmann's Grün gewonnen.

Oxyde des Kobalts.

Kobaltoxyd Co_2O_3 hinterbleibt beim Glühen von Kobaltnitrat als schwarzes Pulver, das in der Rothglut in Kobaltoxydoxydul Co_3O_4, in der Weissglut aber in Kobaltoxydul übergeht. Das Hydroxyd $Co_2(OH)_6$ scheidet sich als dunkelbraunes Pulver aus, wenn man in die mit Natronlauge versetzte Lösung eines Kobaltoxydulsalzes Chlor einleitet.

In Schwefelsäure lösen sich Kobaltoxyd und Hydroxyd unter Entwicklung von Sauerstoff zu schwefelsaurem Kobaltoxydul. Mit Salzsäure erwärmt entwickeln sie Chlor: $Co_2O_3 + 6HCl = 2CoCl_2 + 3H_2O + Cl_2$. In verdünnter, kalter Salzsäure löst sich das Kobalthydroxyd fast ohne Chlorentwicklung; in der Lösung ist wahrscheinlich Kobaltichlorid $CoCl_3$ enthalten, das sich beim Verdunsten in Kobaltochlorid und Chlor zersetzt.

Kobaltoxydoxydul $Co_3O_4 = Co_2O_3.CoO$, dem Magneteisenstein Fe_3O_4 entsprechend, entsteht beim Glühen der Sauerstoffverbindungen des Kobalts an der Luft; es ist ein schwarzes Pulver.

Bemerkenswerth ist die Fähigkeit von Kobalt, komplexe Verbindungen zu bilden, worin es mit den Gruppen NO_2, CN oder NH_3 zu be-

sonderen Radikalen verbunden erscheint. Hervorzuheben darunter ist das Kobalti-Kaliumnitrit (Fischer's Salz). Fügt man zu der mit Essigsäure angesäuerten Lösung eines Kobaltoxydulsalzes Kaliumnitrit (NO_2K), so entwickelt sich Stickoxyd und nach einiger Zeit scheidet sich die Verbindung $(NO_2)_3Co.3NO_2K + nH_2O$ als gelbes krystallinisches Pulver aus; sie ist als Kaliumsalz einer Nitrosokobaltwasserstoffsäure $Co(NO_2)_6H_3$ zu betrachten. Diese Reaktion ist für Kobalt sehr kennzeichnend und dient analytisch zu seiner Trennung von Nickel.

Kobaltaminverbindungen sind in sehr grosser Zahl bekannt. Fügt man zu der Lösung von Kobaltchlorür ($CoCl_2$) Ammoniak, so löst sich das zunächst gefällte Hydroxydul im überschüssigen Ammoniak wieder auf. Lässt man diese Lösung an der Luft stehen, so geht ihre anfangs braune Farbe allmählich in eine rothe über. Fügt man dann zu der Lösung konzentrirte Salzsäure, so wird ein ziegelrothes krystallinisches Pulver von der Zusammensetzung $Co_2Cl_6.10NH_3 + 2H_2O$ gefällt, das Roseokobaltchlorid. Kocht man aber die rothe Lösung mit Salzsäure, so scheidet sich ein rothes Pulver — das Purpureokobaltchlorid $Co_2Cl_6.10NH_3$ aus. Wenn die ammoniakalische rothe Lösung viel Salmiak enthält, so wird durch Salzsäure eine gelbbraune Verbindung — das Luteokobaltchlorid $Co_2Cl_6.12NH_3$ gefällt. In diesen Verbindungen müssen wir zusammengesetzte basische Radikale annehmen, die zugleich Kobalt, Halogen und Ammoniak enthalten (vergl. S. 482).

Aehnliche Verbindungen bilden auch andere Salze des Kobalts, wie das Sulfat und Nitrat, z. B. $Co_2(NO_3)_6.10NH_3$ — Roseokobaltnitrat.

Cyanverbindungen des Kobalts. In den Oxydulsalzen des Kobalts bringt Cyankalium einen hellbraunen Niederschlag von Kobaltocyanid $Co(CN)_2$ hervor, der sich in überschüssigem Cyankalium auflöst. Die Lösung verschluckt an der Luft Sauerstoff und bildet Kobalticyankalium $Co(CN)_6K_3$, das sich dem Ferricyankalium $Fe(CN)_6K_3$ ähnlich verhält. Beim Verdampfen der Lösung krystallisirt Kobalticyankalium in farblosen, rhombischen Prismen, die in Wasser leicht löslich sind. Schwefelsäure fällt aus der konzentrirten Lösung Kobalticyanwasserstoff $CoCy_6H_3$, der in Nadeln krystallisirt ($Cy = CN$).

Gruppe der Platinmetalle.

Zu den Platinmetallen gehören ausser Platin noch Palladium, Rhodium, Ruthenium, Osmium und Iridium, die Platin fast stets in seinen Erzen begleiten. Wir sahen, dass diese Metalle in zwei Gruppen zerfallen (S. 470): in die Gruppen der leichten und die der schweren Platinmetalle. Die Glieder der zweiten Gruppe besitzen höheres Atomgewicht und grösseres spezifisches Gewicht:

	Ru 101,7	Rh 103,0	Pd 106
Spezif. Gewicht	„ 12,3	„ 12,1	„ 11,5
Atomvolum	„ 8,3	„ 8,6	„ 9,1

	Os 191,	Ir 193,0	Pt 194,8
Spezif. Gewicht	„ 22,48	„ 22,4	„ 21,5
Atomvolum	„ 8,4	„ 8,6	„ 9,0.

Die Metalle jeder dieser 2 Gruppen verhalten sich ähnlich zu einander wie Metalle der Eisengruppe. Gleich Eisen sind Ruthenium und Osmium sehr schwer schmelzbar und oxydiren sich leicht an der Luft. Palladium und Platin dagegen sind leichter schmelzbar und werden durch Sauerstoff nicht oxydirt. In chemischer Beziehung äussern Osmium und Ruthenium, gleich Eisen, eine zugleich metalloïde Natur, indem ihre höchsten Sauerstoffverbindungen Säuren bilden. Ihre Verbindungen zeigen vollen Parallelismus mit den Eisenverbindungen:

II	III	IV	VI
OsO Osmiumoxydul	Os_2O_3 Osmiumoxyd	OsO_2 Osmiumdioxyd	(OsO_3) Osmiumtrioxyd
RuO Rutheniumoxydul	Ru_2O_3 Rutheniumoxyd	RuO_2 Rutheniumdioxyd	(RuO_3) Rutheniumtrioxyd.

Die Säureanhydride OsO_3 und RuO_3 sind nicht bekannt, wohl aber die von den entsprechenden Säuren OsO_4H_2 (Osmiumsäure) und RuO_4H_2 (Rutheniumsäure) abstammenden Salze. Ausserdem weisen Osmium und Ruthenium eine noch höhere Oxydationsstufe auf, OsO_4 (Ueberosmiumsäure-anhydrid) und RuO_4 (Ueberruthenium-säure-anhydrid), die beim Eisen nicht bekannt ist. In ihr erscheinen diese Metalle achtwerthig; indessen leiten sich von diesen Oxyden keine Säuren oder Salze ab.

Von Rhodium und Iridium leiten sich keine Säuren ab. Ihre Verbindungen entsprechen den Formen:

II	III	IV
RhO Rhodiumoxydul	Rh_2O_3 Rhodiumoxyd	RhO_2 Rhodiumdioxyd.

Die Sesquioxydverbindungen sind die beständigeren.

Palladium und Platin endlich sind mehr basischer Natur, indem ihre Oxydulverbindungen PdX_2 und PtX_2 verhältnissmässig beständiger sind, als die Oxydverbindungen PdX_4 und PtX_4. Das Palladium vermag ausserdem noch ein niedrigeres Oxyd, das Palladiumsuboxyd Pd_2O zu bilden, wodurch es sich dem Silber nähert.

Die Platinmetalle finden sich fast ausschliesslich gediegen in dem sog. Platinerze, das in kleinen metallischen Körnern in angeschwemmtem Sande in Kalifornien, Australien, auf der Insel

Sumatra und namentlich am Ural vorkommt. Man gewinnt das Platinerz, ähnlich wie das Gold, durch Schlämmen des platinführenden Sandes mit Wasser, wobei die leichteren erdigen Theile weggeführt werden. Das Platinerz enthält 50—80% Platin, ausserdem Palladium (bis zu 2%), Iridium (bis zu 7%), Osmium ($1^1/_2$%) und Ruthenium ($1^1/_2$%), daneben noch verschiedene andere Metalle, wie Gold, Kupfer, Eisen.

Die Trennung der Platinmetalle wird gewöhnlich in folgender Weise ausgeführt. Durch verdünntes Königswasser wird zuerst dem Erze das Gold entzogen. Alsdann wird es mit konzentrirtem Königswasser behandelt, wobei Platin, Palladium, Rhodium, Ruthenium und ein Theil des Iridiums gelöst werden; ungelöst bleibt eine Legirung von Osmium mit Iridium (der Platinrückstand). Aus der Lösung werden sodann Platin und Iridium durch Chlorammonium als platin- und iridiumchlorwasserstoffsaures Ammonium gefällt. Durch Glühen des Niederschlages erhält man eine schwammige Masse von Iridium-haltigem Platin (Platinschwamm), die zur Anfertigung von Platingefässen benutzt wird. Die von dem Niederschlag abfiltrirte Lösung enthält Palladium, Rhodium und Ruthenium; sie werden durch Eisen als metallisches Pulver gefällt; die weitere Trennung wird dann nach verschiedenen Methoden bewirkt.

Zur Herstellung von Platingegenständen diente früher ausschliesslich der Platinschwamm; er wurde in Formen gepresst, dann geglüht und ausgehämmert. Gegenwärtig benutzt man die Schmelzbarkeit des Platins im Knallgasgebläse und giesst das geschmolzene Platin in Formen.

Vermittelst des Knallgasgebläses lässt sich auch unmittelbar aus dem Platinerz Iridium- und Rhodium-haltiges Platin ausschmelzen; Osmium und Ruthenium verbrennen hierbei grösstentheils. Ein Gehalt von Iridium und Rhodium macht das Platin härter und widerstandsfähiger gegen viele Reagentien.

Ruthenium und **Osmium.**

Ru = 101,7 Os = 191.

Ruthenium, 1845 von Claus entdeckt, ist stahlgrau, hart, brüchig und sehr schwer schmelzbar (gegen 1800°). Als Pulver oxydirt es sich beim Glühen an der Luft zu den Oxyden RuO, Ru_2O_3 und RuO_2. In Säuren ist es unlöslich; durch Königswasser wird es nur schwierig gelöst. Mit Kaliumhydroxyd und Salpeter geschmolzen, bildet es rutheniumsaures Kalium RuO_4K_2.

Erhitzt man Ruthenium in Chlorgas, so entsteht Rutheniumdichlorid $RuCl_2$, als ein schwarzes, in Säuren unlösliches Pulver. Das Trichlorid $RuCl_3$ wird durch Auflösen von $Ru_2(OH)_6$ in Salzsäure erhalten und bildet eine gelbe krystallinische Masse, die an der Luft zerfliesst. Mit Chlorkalium und Chlorammonium bildet es krystallinische Verbindungen, wie $RuCl_3.KCl$. Das Tetrachlorid $RuCl_4$ ist nur in Verbindung mit Alkalichloriden bekannt.

Rutheniumoxydul RuO, das Sesquioxyd Ru_2O_3 und das Dioxyd RuO_2 entstehen beim Glühen von Ruthenium an der Luft als schwarze Pulver, die in Säuren unlöslich sind.

Die Hydroxyde $Ru_2(OH)_6$ und $Ru(OH)_4$ entstehen durch Einwirkung der Alkalien auf die entsprechenden Chloride; das erste wird aus ruthens. Kalium durch Salpetersäure abgeschieden. In Säuren leicht löslich.

Freie Rutheniumsäure RuO_4H_2 ist nicht bekannt. Ihr Kaliumsalz RuO_4K_2 erhält man durch Schmelzen von Ruthenium mit Kaliumoxydhydrat und Salpeter, oder indem man Rutheniumtetroxyd (s. u.) mit verdünnter Kalilauge so lange auf 60^0 erwärmt, bis die Sauerstoffentwicklung aufhört: $RuO_4 + 2KHO = RuO_4K_2 + H_2O + O$. Es krystallisirt in schwarzen, grünglänzenden Prismen, 1 Mol. Krystallwasser enthaltend. An der Luft zieht es mit Begierde Feuchtigkeit und Kohlensäure an. Seine tief orangerothe verdünnte wässerige Lösung färbt sich an der Luft allmählich grün unter Bildung von überrutheniumsaurem Salz. Gleichzeitig scheidet sich schwarzes Oxyd von der Zusammensetzung Ru_2O_5 ab. Dieselbe Zersetzung erleidet es noch schneller durch Einwirkung von Kohlensäure, verdünnten Säuren, Chlor oder Brom. Rutheniumsaures Kalium verhält sich demnach ähnlich wie mangansaures (s. S. 468). — Rutheniumtetraoxyd RuO_4 (Ueberrutheniumsäure) entsteht neben Rutheniumdioxyd beim Rösten von Ruthenium im Sauerstoffstrom über 1000^0, oder durch Einleiten von Chlor in eine konzentrirte Lösung von Kaliumrutheniat. Letzten Falls verflüchtigt es sich und kann in einer gut gekühlten Vorlage aufgefangen werden. Es besteht aus einer goldgelben, krystallinischen Masse, die bei $25{,}5^0$, also bereits in der Hand, zu einer tief orangeroth gefärbten Flüssigkeit schmilzt. Es sublimirt sehr leicht in grossen, gelben, durchsichtigen Krystallen mit orangegelbem Reflex. Bei gewöhnlichem Drucke siedet es noch nicht bei 106^0; bei 108^0 zersetzt es sich unter Flammenerscheinung und Explosion. Bei vermindertem Drucke lässt es sich unzersetzt vergasen; seine Dampfdichte entspricht alsdann der Formel RuO_4. Rutheniumtetroxyd löst sich langsam mit goldgelber Farbe in Wasser, ohne jedoch ein Hydrat zu bilden. Aus dieser Lösung scheiden sich bald schwarze Verbindungen von wechselnder Zusammensetzung ab. — Ueberruthensaures Kalium RuO_4K wird durch Eintragen des Tetroxyds in Kalilauge neben dem löslicheren rutheniumsauren Kalium erhalten. Es krystallisirt in schwarzen, metallglänzenden Oktaëdern, die sich in Wasser mit tiefgrüner Farbe lösen [vergl. Debray und Joly, Jahresber. der Chemie für 1888. 669, 672].

Osmium ist Ruthenium sehr ähnlich. Es ist selbst im Knallgasgebläse nicht schmelzbar, sondern sintert nur etwas zusammen; nach Violle schmilzt es bei 2500^0. Es ist strengflüssiger als alle anderen Metalle der Platingruppe, aber am leichtesten oxydirbar. Das dichte Osmium ist der spezifisch schwerste Körper (spez. Gew. 22,48)

und auch in Königswassor unlöslich. Als feines Pulver verbrennt es beim Glühen an der Luft zu Osmiumtetroxyd OsO_4. Auch durch Salpetersäure und Königswasser wird es zu Ueberosmiumsäureanhydrid oxydirt.

Die Verbindungen $OsCl_2$ und OsO, $OsCl_3$ und Os_2O_3, OsO_2 und $OsCl_4$ sind den entsprechenden Verbindungen des Rutheniums sehr ähnlich. Beim Schmelzen mit Kaliumhydroxyd und Salpeter entsteht osmiumsaures Kalium OsO_4K_2, das aus der wässerigen Lösung mit $2H_2O$ in dunkelvioletten Oktaëdern krystallisirt.

Die beständigste und eigenthümlichste Verbindung des Osmiums ist das Osmiumtetroxyd OsO_4 (Ueberosmiumsäureanhydrid, auch Osmiumsäure), das durch Glühen von Osmium an der Luft oder durch Einwirkung von Chlor auf Osmium bei Gegenwart von Wasser erhalten wird. Es krystallisirt in grossen farblosen Prismen, die etwas unter 100⁰ schmelzen und bei etwas höherer Temperatur destilliren. Es besitzt einen sehr scharfen durchdringenden Geruch, der dem des Chlorschwefels ähnlich ist (daher Osmium, von ὀσμή, Geruch) In Wasser löst es sich langsam aber reichlich; die Lösung reagirt nicht sauer. Reduzirende Stoffe scheiden daraus pulverförmiges Osmium ab; hierauf beruht seine Anwendung in der Mikroskopie.

Weder von OsO_4 noch von RuO_4 leiten sich Salze ab.

Rhodium und Iridium.

Rh = 103,0 Ir = 193,0.

Rhodium und Iridium sind weisser und etwas leichter schmelzbar als Ruthenium und Osmium (Iridium schmilzt bei 1950^0). Die reinen Metalle werden von Säuren oder Königswasser nicht angegriffen; mit Platin legirt lösen sie sich aber in Königswasser auf.

Rhodium, 1803 von Wollaston entdeckt, bildet drei Oxyde RhO, Rh_2O_3 und RhO_2, wovon Rh_2O_3 mit Säuren Salze giebt. RhO_2 entsteht beim Glühen von Rhodium mit Salpeter.

Von den Chloriden des Rhodiums ist nur $RhCl_3$ bekannt. Es entsteht beim Erhitzen von Rhodium in Chlorgas als eine braunrothe Masse und bildet mit den Chloriden der Alkalimetalle gut krystallisirende, rothgefärbte Doppelsalze (daher der Name, von ῥοδόεις, rosenroth).

Iridium, 1804 von Tennant entdeckt, bildet ganz ähnliche Verbindungen: IrO, Ir_2O_3, IrO_2 und $IrCl_2$, $IrCl_3$, $IrCl_4$. Das Sesquichlorid Ir_2Cl_6, durch Glühen von Iridium in Chlorgas erhalten, stellt eine olivengrüne, krystallinische Masse dar, die in Wasser und Säuren unlöslich ist. Mit den Chloriden der Alkalimetalle verbindet es sich zu Salzen, z. B. $IrCl_6K_3 + 3H_2O$, die sich aus Wasser in grünen oder braunen Krystallen ausscheiden. Sie entstehen durch Einwirkung von schwefliger Säure auf die Salze der Iridiumchlorwasserstoffsäure.

Iridiumtetrachlorid $IrCl_4$ entsteht beim Auflösen von Iridium oder dessen Oxyden in Königswasser; es hinterbleibt beim Verdunsten der Lösung als eine schwarze Masse, die in Wasser leicht löslich ist und aus Iridiumchlorwasserstoffsäure $IrCl_6H_2$ bez. Iridiumtetrachlorid besteht. Die Alkalisalze, z. B. $IrCl_6(NH_4)_2$, $IrCl_6K_2$ sind röthlichschwarz, schwer löslich und isomorph mit den entsprechenden Chloroplatinaten. Aus der siedenden Lösung des Tetrachlorids wird durch Kalilauge das Oxydhydrat $Ir(OH)_4$ als blauer Niederschlag gefällt.

Den Namen Iridium trägt das Metall wegen der verschiedenen Farben seiner Verbindungen.

Palladium.

Pd = 106.

Palladium findet sich ausser im Platinerz auch mit Gold legirt (in Brasilien) und in einigen selenhaltigen Erzen (im Harz). Es ist silberweiss, und etwas leichter schmelzbar (gegen 1400°) als Platin. Fein vertheilt löst es sich in heisser konzentrirter Salzsäure, Schwefelsäure und Salpetersäure. Beim Glühen an der Luft wird es anfangs durch Oxydation matt, bei höherer Temperatur wird jedoch die Oberfläche wieder metallisch. Es wurde 1803 von Wollaston entdeckt und nach dem kurz vorher aufgefundenen Planeten Pallas benannt.

Palladium nimmt ähnlich wie Platin und Silber, aber in weit höherem Grade, Wasserstoffgas auf (Okklusion). Frisch ausgeglühtes Palladiumblech verschluckt schon bei gew. Temperatur gegen 370, bei 90—100° gegen 650 Volume Wasserstoff. Eine noch stärkere Aufnahme erzielt man sehr leicht bei gewöhnlicher Temperatur in folgender Weise. Man zersetzt Wasser durch den galvanischen Strom und wendet als negative Elektrode ein Palladiumblech an. Der freiwerdende Wasserstoff wird dann vom Palladium aufgenommen (bis zu 960 Volumen); hierbei dehnt es sich um $^1/_{10}$ seines Volums aus und wird spezifisch leichter, behält aber das metallische Aussehen. Nach Debray bildet sich hierbei die Verbindung Pd_4H_2, die Wasserstoff gelöst enthält und sich ganz wie eine Legirung verhält. Neueren Untersuchungen zufolge besteht jedoch der Palladiumwasserstoff aus sog. „festen" Lösungen von Wasserstoff in Palladium (vgl. S. 37 u. 298). Das mit Wasserstoff beladene Palladium bleibt in der Regel an der Luft und im Vakuum unverändert; zuweilen aber erhitzt es sich an der Luft, indem der Wasserstoff zu Wasser oxydirt wird. Das Gleiche findet beim Erhitzen von Palladiumwasserstoff auf 100° statt; im Vakuum entweicht bei dieser Temperatur aller Wasserstoff gasförmig. Der Palladiumwasserstoff wirkt stark reduzirend, ähnlich wie naszirender Wasserstoff. So werden durch ihn Eisenoxydsalze zu Eisenoxydulsalzen reduzirt, Chlor und Jod in wässeriger Lösung in Chlorwasserstoff- und Jodwasserstoff-Säure verwandelt.

Noch leichter als durch dichtes Palladium wird Wasserstoff durch Palladiumschwarz aufgenommen (bei 100° gegen 980 Vol.), das

durch Reduktion oder Elektrolyse von Palladiumchloridlösung erhalten wird. Palladiumschwamm, den man an der Luft erhitzt hat, bis seine weisse metallische Farbe durch die Bildung einer Schicht von Palladiumoxydul in Schwarz übergegangen ist, verschluckt schon bei gew. Temperatur sehr lebhaft Wasserstoff, der dabei zum Theil zu Wasser oxydirt wird.

Bringt man Palladiumblech oder -schwamm in die Flamme einer Spirituslampe, so beschlägt es mit Russ, was darauf beruht, dass Palladium den Kohlenwasserstoffverbindungen der Flamme Wasserstoff entzieht, wodurch Kohlenstoff frei wird.

Palladium bildet zwei Reihen von Verbindungen: die Oxydulverbindungen PdX_2 und die Oxydverbindungen PdX_4. Die ersten sind gut gekennzeichnet und sehr beständig.

Palladiumchlorür $PdCl_2$ hinterbleibt beim Verdampfen der Lösung von Palladium in Königswasser als eine Masse, die an der Luft zerfliesst. Mit den Chloriden der Alkalimetalle bildet es leicht lösliche, krystallinische Verbindungen z. B. $PdCl_2 + 2KCl = PdCl_4K_2$.

Palladiumjodür PdJ_2 wird aus den Lösungen der Oxydulsalze durch Jodkalium als schwarzer, in Wasser unlöslicher Niederschlag gefällt. Da Palladiumchlorür und -bromür in Wasser leicht löslich sind, dienen Palladiumoxydulsalzlösungen zum Nachweis von Jod- neben Brom- und Chlorwasserstoff.

Palladiumoxydul PdO hinterbleibt beim vorsichtigen Erhitzen des Nitrates als schwarzes Pulver, das sich in Säuren nur schwierig löst. Beim Glühen verliert es Sauerstoff und bildet Palladiumsuboxyd Pd_2O.

Durch Auflösen von Palladium in Schwefelsäure oder Salpetersäure erhält man die entsprechenden Salze. Das Sulfat $SO_4Pd + 2H_2O$ bildet braune Krystalle, die in Wasser leicht löslich sind; durch viel Wasser wird es zersetzt.

Palladiumchlorid $PdCl_4$ und Palladiumchlorwasserstoff $PdCl_6H_2$ bilden sich beim Auflösen von Palladium in Königswasser, zersetzen sich aber beim Verdampfen der Lösung in Palladiumchlorür und Chlor. Fügt man zu der Lösung Chlorkalium oder Chlorammonium, so krystallisiren schwerlösliche rothe Salze aus, die den Chloroplatinaten entsprechen und gleichen.

Platin.

Pt = 194,8.

Die Abscheidung des Platins aus dem Platinerz ist Seite 492 beschrieben worden [über die Herstellung und Beurtheilung von

chemisch reinem Platin vergl. Mylius und Foerster, Berl. Ber. **25,** (1893) 665]. Metallisches Platin ist grauweiss und hat das spezif. Gewicht 21,4. Es ist sehr zähe und geschmeidig, lässt sich zu sehr dünnem Draht ausziehen und zu Blech walzen. In starker Hitze erweicht es ohne zu schmelzen und lässt sich dann leicht schweissen; im Knallgasgebläse schmilzt es (gegen 1770° — Violle) und verflüchtigt es sich sogar zum Theil. Beim Schmelzen verschluckt Platin Sauerstoff, den es beim Erkalten wieder entweichen lässt (ähnlich verhält sich Silber). Auch bei gewöhnlicher Temperatur verdichtet Platin auf seiner Oberfläche Wasserstoff und Sauerstoff; Platinfolie und Platinschwamm allerdings nur wenige Volume, Platinmohr dagegen ungefähr das 100 fache seines Volumens an Sauerstoff, das 310 fache an Wasserstoff. 200 Vol. davon bilden mit dem im Platinmohr stets vorhandenen Sauerstoff Wasser [vergl. Zeitschrift anorg. Chem. **10** (1895) 178]. Diese Gase werden vollständig erst bei Rothgluth abgegeben. Platinmohr wird als sehr feines, schwarzes Pulver erhalten, wenn man zu der Lösung von Plantinchlorid reduzirende Stoffe, wie Zink, hinzufügt oder wenn man die Lösung mit Zucker und Natriumkarbonat kocht. Platin hinterbleibt als sehr lockerer Schwamm beim Glühen von Platinsalmiak $PtCl_4.2NH_4Cl$ (s. u.). Auf der Eigenschaft des Platins, Sauerstoff zu verdichten, beruht, wie wir gesehen haben, die Einleitung verschiedener Reaktionen: so entzündet sich Wasserstoff an der Luft, wenn man ihn auf Platinschwamm leitet (S. 37); Schwefeldioxyd verbindet sich bei 100° mit Sauerstoff zu Schwefeltrioxyd (S. 223). In der Rothgluth gestattet das Platin dem Wasserstoff freien Durchgang, während es für Sauerstoff und andere Gase nicht durchdringlich ist (v. S. 98).

Durch Säuren wird Platin nicht angegriffen; es löst sich nur in Flüssigkeiten, worin sich, wie in Königswasser, Chlor entwickelt. In Folge dieser Widerstandsfähigkeit gegen Säuren, ferner seiner Unveränderlichkeit beim Glühen und seiner Schwerschmelzbarkeit wegen, ist Platin ein unersetzbarer Stoff zur Anfertigung von Tiegeln, Schalen, Draht und dergl. Die Anwesenheit von Iridium, das meistens im käuflichen Platin enthalten ist, erhöht noch seine Beständigkeit.

Durch die Hydroxyde, Sulfide und Cyanide der Alkalimetalle wird Platin in der Rothgluth stark angegriffen. Mit Phosphor, Arsen und mit vielen Schwermetallen, namentlich mit Blei, bildet Platin leicht schmelzbare Legirungen; auch werden viele Schwermetalle aus ihren Salzen durch Platin reduzirt. Daher dürfen solche Stoffe nicht in Platintiegeln erhitzt werden.

Platin bildet, gleich Palladium, Oxydul- (PtX_2) und Oxydverbindungen (PtX_4); die ersten haben basische Natur, die letzten die von Säuren.

Platinchlorid $PtCl_4$ entsteht beim Auflösen von Platin in Königswasser. Beim Verdampfen der Lösung mit überschüssiger Salzsäure hinterbleibt es in Verbindung mit Chlorwasserstoff als sog. **Platinchlorwasserstoffsäure** $PtCl_4.2HCl = PtCl_6H_2$, die mit 6 Mol. Wasser in braunrothen, sehr zerfliesslichen Prismen krytallisirt. Wenn der Wasserstoff der Platinchlorwasserstoffsäure durch Metalle ersetzt wird, z. B. bei der Einwirkung von Aetzalkali oder Alkalisalzen, so entstehen platinchlorwasserstoffsaure Salze, die auch Chloroplatinate genannt werden. Sie wurden früher als Verbindungen von Platinchlorid mit Alkalichloriden, als Doppelsalze aufgefasst; z. B. Kaliumplatinchlorid als $PtCl_4 + 2KCl$; vergl. S. 319 u. 483.

Die Kalium-, Rubidium- und Caesiumverbindung sind in Wasser schwer löslich und krystallisiren in kleinen, röthlich gelben Oktaëdern (v. S. 335). Ihnen gleicht das Ammoniumplatinchlorid $PtCl_6(NH_4)_2$, auch Platinsalmiak genannt (s. S. 354), das beim Erhitzen unter Rücklassung von Platinschwamm (S. 497) zersetzt wird. Dagegen ist das Natriumplatinchlorid $PtCl_6Na_2 + 6H_2O$ in Wasser leicht löslich. Durch Umkrystallisiren des Natriumsalzes aus heissem, durch Soda alkalisch gemachtem Wasser lässt sich Platin sehr leicht von anderen Metallen trennen (Finkener).

Fügt man zu der Lösung von Platinchlorid Natronlauge und übersättigt dann mit Essigsäure, so scheidet sich ein rothbrauner Niederschlag von **Platinhydroxyd** $Pt(OH)_4$ aus. Er löst sich leicht in Säuren (mit Ausnahme von Essigsäure) unter Bildung von Salzen; die Sauerstoffsalze, wie $(SO_4)_2Pt$, sind unbeständig. Platinhydroxyd besitzt auch saure Eigenschaften und wird daher auch **Platinsäure** genannt; es löst sich in Alkalien und bildet damit Salze. Diese entstehen auch beim Schmelzen von Platin mit Kalium- und Natriumhydroxyd. Das Baryumsalz $Pt\begin{cases}(OH)_2\\O_2Ba\end{cases} + 3H_2O$ wird aus Platinchlorwasserstoff durch Barytwasser als gelber, krystallinischer Niederschlag gefällt. Durch die säureartige Natur seines Hydroxydes nähert sich das Platin dem Golde. Leitet man durch die Lösung von Platinchlorid Schwefelwasserstoff, so wird Platindisulfid PtS_2 als schwarzer Niederschlag gefällt. Es löst sich in Schwefelalkalien unter Bildung von Sulfosalzen.

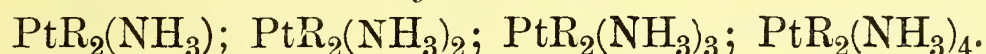
Platinchlorür $PtCl_2$ hinterbleibt beim Erhitzen von Platinchlorid auf 200° als grünes, in Wasser unlösliches Pulver. Mit den Chloriden der Alkalimetalle bildet es lösliche Verbindungen,

z. B. $PtCl_2.2NaCl$. Mit Kalilauge erwärmt geht es in das Hydroxyd $Pt(OH)_2$ über.

Cyanverbindungen. Wie Kobalt, so bildet auch Platin (und ebenso die andern Platinmetalle) Cyanverbindungen, die den Ferrocyanverbindungen (S. 482) entsprechen. Löst man Platinchlorür in Cyankaliumlösung, so krystallisirt beim Verdampfen der Lösung **Plantincyankalium** $Pt(CN)_4K_2 + 4H_2O$ in grossen Prismen, die einen prachtvollen Dichroïsmus zeigen: im durchfallenden Lichte sind sie gelb, im reflektirten blau. Diese Verbindung ist als das Kaliumsalz der **Platincyanwasserstoffsäure** $Pt(CN)_4H_2$ zu betrachten, die aus ihren Salzen ausgeschieden in goldgelben Nadeln krystallisirt. Ihre Salze mit den Schwermetallen werden durch doppelte Umsetzungen erhalten und zeigen alle ein prachtvolles Farbenspiel. Das Baryumsalz, gewöhnlich Baryumplatincyanür genannt, $Pt(CN)_4Ba + 4H_2O$, wird gebraucht, um Kathoden-(Röntgen-)strahlen sichtbar zu machen.

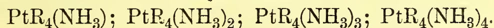
Platinamidverbindungen. Aehnlich wie Kobalt bildet Platin mit Ammoniak eigenthümliche Verbindungen, die als Platinhaltige Basen und deren Salze zu betrachten sind. Sie sind nach folgenden empirischen Formeln zusammengesetzt:

a) Platosamine (Oxydulreihe)



$PtR_2(NH_3)$; $PtR_2(NH_3)_2$; $PtR_2(NH_3)_3$; $PtR_2(NH_3)_4$.

b) Platinamine (Oxydreihe)



$PtR_4(NH_3)$; $PtR_4(NH_3)_2$; $PtR_4(NH_3)_3$; $PtR_4(NH_3)_4$.

($R = HO$, Cl, Br, J, NO_3 u. s. w.)

Ausserdem sind noch Diplatosaminverbindungen, z. B. $Pt_2R_2(NH_3)_4$ bekannt. In diesen Verbindungen müssen wir Radikale oder Jonen annehmen, die aus Platin, der Gruppe NH_3 und Halogenen (bez. NO_3 u. s. w.) zusammengesetzt sind (vgl. S. 483). Sie werden durch Einwirkung von Ammoniak auf Platinchlorür erhalten. Durch Ersatz der Säurereste durch Hydroxylgruppen entstehen daraus platinhaltige Basen, z. B. $Pt(NH_3)_4(OH)_2$, die durch ihre chemischen Eigenschaften den Hydroxyden der Alkalimetalle gleichen. Aehnliche Aminverbindungen bilden auch die anderen Platinmetalle. Ihr chemischer Bau ist noch nicht aufgeklärt.

Die Spektralanalyse*).

Wir sahen, dass manche Körper die nichtleuchtende Flamme in nur ihnen eigenthümlicher Weise färben: Natriumverbindungen gelb, Kaliumverbindungen violett, Thalliumverbindungen grün u. s. w. Auf der Zerlegung des so entwickelten Lichtes durch das Prisma und der Untersuchung des derart gewonnenen Spektrums beruht die im Jahre 1859 von Kirchhoff und Bunsen begründete Spektralanalyse.

Jeder zur Weissgluth erhitzte feste oder flüssige Körper (geschmolzenes Platin; ein im Knallgasgebläse erhitztes Kalkstück; die gewöhnliche Flamme, die glühenden Kohlenstoff enthält) strahlt Lichtstrahlen jeder Brechbarkeit aus und giebt daher, wenn das Licht durch ein Prisma gebrochen und zerlegt wird, ein kontinuirliches Spektrum, das alle Regenbogenfarben in stetiger Folge von roth bis zu violett aufweist: eine ununterbrochene Reihe verschiedenfarbiger Bilder des Spaltes. Glühende Gase und Dämpfe dagegen, deren Moleküle ungehindert Schwingungen bestimmter Art ausführen, strahlen Licht von einer bestimmten Brechbarkeit aus und geben daher Spektren, die aus einzelnen hellen Linien, d. h. einzelnen, verschiedenfarbigen Bildern des Spaltes bestehen. So besteht das Spektrum der gelben Natriumflamme aus einer sehr hellen, gelben Linie, die bei stärkerer Zerstreuung in zwei sehr nahe bei einander stehende Linien zerlegt wird. Die violette Kaliumflamme giebt ein Spektrum, das aus einer rothen und einer blauen Linie besteht. Das Spektrum der rothen Strontiumflamme zeigt mehrere rothe und eine blaue Linie (vgl. die Spektraltafel). Jede dieser Linien entspricht Lichtstrahlen von bestimmter Wellenlänge, die durch das Prisma anders als alle anderen gebrochen werden; die Linien entstehen deshalb im Spektrum stets an derselben Stelle, sobald Lichtstrahlen von der betr. Wellenlänge auf den Spalt fallen.

Wenn in eine nicht leuchtende Flamme gleichzeitig mehrere Körper eingeführt werden, wovon jeder eine Färbung hervorruft, so wird gewöhnlich die schwächere Färbung von der stärkeren verdeckt. Im Spektrum der Flamme dagegen ist jeder Körper neben den anderen an den ihm eigenen hellen Linien zu erkennen.

---

*) Eine eingehende Darstellung der Spektralerscheinungen findet sich in Hermann W. Vogel's „Praktische Spektralanalyse irdischer Stoffe", 2, Auflage 1889; ferner in dem „Lehrbuch der Spektralanalyse" von H. Kayser, 1883.

Zur Beobachtung der Spektren dient im Laboratorium gewöhnlich der Fig. 68 abgebildete *Spektralapparat*.

In der Mitte des Apparates befindet sich das Flintglasprisma P. Die Röhre A ist an ihrem äusseren Ende mit einem verstellbaren lothrechten Spalte versehen, wovor die zu untersuchende Lichtquelle gestellt wird. Die eintretenden Lichtstrahlen werden durch eine Sammellinse in der Röhre A auf das Prisma gelenkt, und die gebrochenen Strahlen (das Spektrum) durch das Fernrohr B beobachtet. An dem äusseren Ende der Röhre S ist die durchsichtige, wagerechte Skala angebracht. Wird diese Skala durch eine Lampe beleuchtet, so gehen von ihr aus Strahlen auf die Vorderfläche des Prismas und werden von dort in das Fernrohr B reflektirt. Man sieht daher in diesem sowohl das zu untersuchende Spektrum, als auch die Theilstriche der Skala; die Lage der Spektrallinien lässt

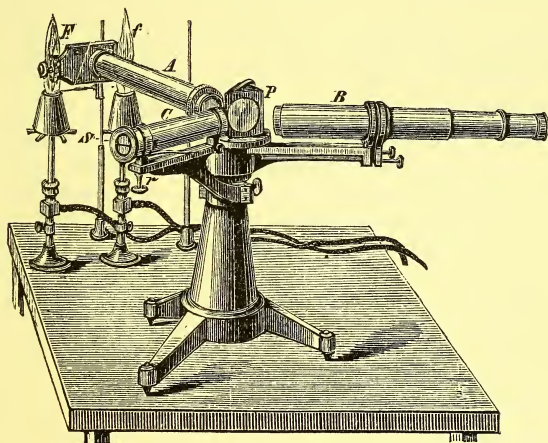


Fig. 68.

sich daher leicht bestimmen. Wenn gleichzeitig zwei Flammen untersucht und ihre Spektren mit einander verglichen werden sollen, wird vor der einen Hälfte des Spaltes der Röhre A ein dreiseitiges, rechtwinkliges Glasprisma befestigt, das die Strahlen einer seitlichen Lichtquelle (*f* auf Fig. 68) durch die Röhre A auf das Prisma P lenkt. Man sieht dann im Fernrohre gleichzeitig zwei Spektren, eines über dem andern, und dazwischen die hellen Theilstriche der Skala.

Einstellung des Spektroskops. Um in dem beschriebenen Apparate die Spektren scharf beobachten zu können, ist es nöthig, seine

verschiedenen Theile zuvor richtig einzustellen. Das Rohr A (Objektiv- oder Kollimatorrohr) enthält ausser dem Spalte noch eine Linse (Kollimatorlinse), in deren Brennpunkte der durch die Lichtquelle erleuchtete Spalt stehen muss. Nur wenn dieser Bedingung genügt ist, fallen auf das Prisma Strahlen, die unter einander parallel sind, was zur Erzielung eines reinen Spektrums nöthig ist. Man erfüllt diese Bedingung am schnellsten auf folgende Weise. Das Fernrohr B (Okularrohr) wird auf einen weit entfernten Gegenstand, d. h. für parallele Strahlen eingestellt. Durch das so eingestellte Rohr blickt man nach dem durch eine Kochsalzflamme erleuchteten Spalt und ändert dessen Lage zur Kollimatorlinse so lange, bis sein Bild im Fernrohr B völlig scharf erscheint. In gleicher Weise stellt man die Skala im Rohre S ein. Um die Spektrallinien möglichst scharf zu sehen, muss der Spalt sehr eng sein; nur für lichtschwache Linien darf man ihn erweitern.

Die Lage der Spektrallinien wird durch die Skala bestimmt. Da Brechung und Zerstreuung der Strahlen und demzufolge die Ausdehnung des Spektrums und besonders das Längenverhältniss seiner verschiedenfarbigen Theile durch den brechenden Winkel und die Glassorte des Prisma's bedingt werden, so sind Angaben verschiedener Apparate nicht ohne Weiteres vergleichbar. Um dies zu erreichen, genügt es für gewöhnlich, anzugeben, wie die wichtigsten Fraunhofer'schen Linien (s. u.) auf der Skala vertheilt sind.

Die mehrfach erwähnten Färbungen, die durch Verbindungen der Alkalien und Erdalkalien in der nicht leuchtenden Bunsenflamme hervorgerufen werden, geben spektroskopisch zerlegt die auf der Tafel dargestellten Spektren. Weit höhere Temperaturen als die der Gasflamme, die des elektrischen Flammenbogens oder der Funkenentladung muss man anwenden, um die Spektren der anderen Metalle zu erhalten. Man lässt die Funken zwischen Elektroden überschlagen, die aus dem Metalle bestehen; oder zwischen Platin und dem geschmolzenen Metallsalze. Sehr bequem und allgemein anwendbar ist es, den Funken zwischen der Oberfläche der Metallsalzlösung, in die der negative Pol taucht, und einem Platindraht als positiven Pol vor dem Spalte des Spektroskops überschlagen zu lassen. [Vergl. hierzu: R. Bunsen, Poggendorff's Ann. d. Phys. u. Chem. (1873) **155**, 230, 366; Zeitschr. f. analyt. Chem. (1876) **15**, 68 und M. Lecoq de Boisbaudran, Spectres lumineux, Paris 1874.] Manche der so erhaltenen Metallspektren sind ausserordentlich reich an Linien; für Eisen sind deren 450 festgestellt worden.

Die Spektren von Gasen werden mit Hülfe von sog. Geissler'schen Röhren erzeugt. Sie enthalten das Gas in starker Verdünnung und leuchten in den ihm eigenthümlichen Lichte, wenn Induktorentladungen durch sie hindurchgehen. Wasserstoff z. B. leuchtet dabei mit rothem Lichte; sein Spektrum besteht aus einer rothen, blauen und grünen Linie (s. Tafel). Stickstoff leuchtet violett und

giebt ein Spektrum, das aus zahlreichen Linien und Streifen („Banden“) besteht.

Nach diesen Methoden kann man die chemischen Elemente sehr leicht erkennen und selbst Spuren davon auffinden. Durch sie sind seit 1860 Caesium, Rubidium, Thallium, Indium, Gallium, Scandium, Germanium und einige andere, noch nicht näher untersuchte chemische Elemente entdeckt worden; und auch Argon, Helium und die anderen neu aufgefundenen Luftstoffe wurden vor Allem durch ihre Spektren als besondere Stoffe erkannt.

Ausser den eben beschriebenen hellen Emissionsspektren giebt es noch dunkle Absorptionsspektren. Lässt man weisses Licht, das ein ununterbrochenes Spektrum giebt, durch durchsichtige Körper gehen, so verschlucken diese Körper Strahlen bestimmter Brechbarkeit, während sie alle übrigen hindurchlassen. Bei der spektralanalytischen Untersuchung solchen Lichtes erblickt man im Spektroskop das Regenbogenspektrum durch dunkle Linien oder Streifen unterbrochen. So halten die Lösungen von Didym- und Erbiumsalzen Strahlen bestimmter Wellenlänge zurück und ihre Spektren zeigen deshalb dunkle Linien. Aehnlich verhalten sich auch Gase. Weisses Licht, das durch eine weite Luftschicht durchgegangen ist, zeigt im Spektrum mehrere dunkle Linien; die Luft hat die entsprechenden Strahlen verschluckt. In bedeutend höherem Grade aber ist diese Absorptionsfähigkeit allen glühenden Gasen oder Dämpfen eigen. Leitet man weisses Licht, wie das Drummond’sche Kalklicht, durch die gelbe Natriumflamme eines Bunsenbrenners (also durch glühende Natriumdämpfe), so erscheint in dem Spektrum des weissen Lichtes eine dunkle Linie, die ihrer Stellung nach genau der gelben Natriumlinie entspricht; die helle Natriumlinie erscheint somit in eine dunkle Linie verwandelt. Man nennt dies die Umkehrung des Spektrums; in der angedeuteten Weise lassen sich die umgekehrten Spektren aller Elemente erhalten. Der Grund dieser Erscheinungen liegt in dem von Kirchhoff aus der Undulationstheorie des Lichtes entwickelten Satze: „das Verhältniss zwischen dem Licht-Emissionsvermögen und dem Licht-Absorptionsvermögen ist für alle Körper bei derselben Temperatur dasselbe“. Danach halten glühende Gase nur Strahlen eben der Brechbarkeit zurück, die sie aussenden. Lässt man z. B. durch die gelbe Natriumflamme helles weisses Licht durchgehen, so werden nur bestimmte gelbe Strahlen verschluckt, während alle übrigen Strahlen fast ungeschwächt durch die Natriumflamme hindurchgehen. Daher werden in dem Regenbogenspektrum des weissen Lichtes die gelben Strahlen bestimmter Brechbarkeit fehlen: wenn nun die

anderen Strahlen des weissen Lichtes heller sind, als die gelben Strahlen, die von der Natriumflamme ausgehen, so wird die gelbe Natriumlinie vergleichsweise dunkel erscheinen — sie wird also als dunkle Linie auftreten.

Durch die Erkenntniss dieser Verhältnisse hat sich der Spektralanalyse ein unendlich weites Gebiet eröffnet: die Erforschung der chemischen Natur der Himmelskörper.

Das helle Regenbogenspektrum der Sonne ist von einer Menge dunkler Linien durchschnitten, die nach ihrem Entdecker Fraunhofer'sche Linien genannt werden. Die Erklärung des Ursprungs dieser Linien ergiebt sich nach Kirchhoff aus folgender Annahme über die Natur der Sonne. Die Sonne besteht aus einem festen oder flüssigen leuchtenden Kern, den glühende Gasen und Dämpfe umhüllen. Alsdann muss das ununterbrochene Spektrum des glühenden Kernes von den dunklen Linien der umgekehrten Spektren der Gase und Dämpfe durchschnitten sein, die sich in dieser Hülle, der Sonnenatmosphäre, befinden. Eine genaue Vergleichung der Fraunhofer'schen Linien mit den Spektrallinien der verschiedenen Elemente hat ergeben, dass sich in der Sonnenatmosphäre hauptsächlich Eisen, Natrium, Magnesium, Calcium, Chrom, Nickel, Baryum, Kupfer, Zink und Wasserstoff befinden. So sind für alle 450 Linien des Eisenspektrums die entsprechenden dunklen Linien im Sonnenspektrum gefunden worden. Von den uns bekannten Elementen finden sich nach Rowland 34 sicher auch in der Sonnenhülle; 15 sind nach den bisherigen Untersuchungen nicht darin enthalten; das Vorkommen der Uebrigen in der Sonne ist noch zweifelhaft oder ununtersucht. Das Helium, das erst 1895 auch auf der Erdoberfläche gefunden wurde, war durch die Spektralanalyse schon seit 1868 in der Leuchthülle der Sonne entdeckt worden (s. S. 138). Die Schlussfolgerung über die chemische Zusammensetzung und den Bau der Sonne besitzt nach alledem einen eben solchen, ja einen noch höheren Grad von Wahrscheinlichkeit, als vielen anderen Erkenntnissschlüssen zukommt.

Auch die anderen bis jetzt untersuchten Fixsterne sind ähnlich gebaut wie die Sonne. Sie geben von dunklen Linien durchschnittene Regenbogenspektren und bestehen daher aus glühenden Kernen, die von Dampfhüllen umgeben sind. Dagegen zeigen die Spektren einiger Nebelflecke nur helle Linien; diese Himmelskörper bestehen demnach aus glühenden Dampfmassen ohne festen oder flüssigen glühenden Kern.

Berichtigungen.

Seite	14,	Zeile	22	v. u.	lies	Helium (?) statt Helium.
„	41,	„	6	v. o.	„	1873 statt 1879.
„	51,	„	5	v. o.	„	—7,2 „ —72.
„	58,	„	19	v. o.	„	($O_2 = 32$) statt ($O = 32$).
„	59,	„	11	v. u.	„	($O_2 = 32$) „ ($O = 32$).
„	73,	„	13	v. u.	„	eine gegebene Masse Gas statt ein Gas.
„	74,	„	3	v. u.	„	könnten statt können.
„	75,	„	3	v. o.	„	würden „ werden.
„	78,	„	16	v. u.	„	Kohle-(Graphit-)Elektroden statt Kohlenelektroden.
„	78,	„	5	v. u.	„	Berlin 1899 statt Berlin 1895.
„	78,	„	3	v. u.	„	Grinberg statt Grimberg.
„	83,	„	6	v. o.	„	Mangansuperoxyd statt Magansuperoxyd.
„	138,	„	138	v. o.	„	S. 235 u. 237 statt S. 235.
„	164,	„	16	v. o.	„	*στίβι* statt *οτίβι*.
„	170,	„	23	v. u.	„	kohle „ hohle.
„	190,	„	24	v. o.	„	aequivalent statt aequivalcent.
„	234,	„	11	v. u.	„	untersalpetrige Säure statt Untersalpetersäure.
„	319,	„	8	v. o.	„	schwacher statt schwachen.

Sachverzeichniss.

A.

B.

C.

D.

E.

F.

G.

H.

I und J.

K.

N.

O.

T.

U.

Y.

Z.



Universitäts-Buchdruckerei von Carl Georgi in Bonn.



Klinger, Spectraltafel

Verlag von Friedrich Cohen in Bonn